

N° d'ordre: 8128

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN SCIENCE DE L'UNIVERSITÉ PARIS-XI, ORSAY
Discipline **Physique des solides**

par

ALEXANDRE BATAILLE

Etude des propriétés physiques des films de Fe_3O_4 épitaxiés et de la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Directrice de thèse: **Martine Gautier-Soyer**
Équipe d'accueil: CEA/DSM/DRECAM/SPCSI

Soutenue le 12 décembre 2005
devant la commission d'examen

| | |
|---------------------------|--------------------|
| M. Albert FERT | (Président) |
| M. Josep FONTCUBERTA | (Rapporteur) |
| Mme Martine GAUTIER-SOYER | (Directrice) |
| Mme Susana GOTA-GOLDMANN | (Directrice) |
| M. Alain SCHUHL | (Rapporteur) |
| M. Alberto TAGLIAFERRI | (Examineur invité) |
| M. Eric VINCENT | (Examineur) |

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Albert Fert d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que Josep Fontcuberta et Alain Schuhl d'avoir bien voulu être les rapporteurs de ce travail.

Merci ensuite à Elisabeth Bouchaud de m'avoir accueilli au sein du Service de Physique et Chimie des Surfaces et des Interfaces qu'elle dirige, et de m'avoir constamment encouragé au cours de ces trois années passées au labo. Ce travail a été effectué sous la direction de Martine Gautier-Soyer, responsable du groupe *oxydes* du SPCSI. Je la remercie de m'avoir accueilli avec une grande gentillesse, de m'avoir permis de disposer de tous les moyens nécessaires pour mener à bien mon travail de recherche, et de m'avoir témoigné sa confiance en me laissant une grande liberté pour explorer un domaine nouveau au laboratoire. Je tiens également à remercier Susana Gota, ma responsable de thèse. Elle a été pendant ces trois ans une précieuse conseillère: critique intraitable mais toujours constructive de mon travail, elle m'aura également appris l'importance de la valorisation de mes résultats. Elle n'a jamais été avare de ses encouragements ni de son temps, et m'a apporté son soutien dans les moments difficiles inévitables au cours d'une thèse.

Une partie essentielle de ce travail de thèse, à savoir les dépôts de couches minces, a été réalisée avec l'aide de Marie-Jo Guittet. J'ai énormément appris à ses côtés, et j'espère avoir acquis au cours de ces trois années de travail en commun ne serait-ce qu'une partie de sa rigueur et de son efficacité. Sur un plan plus personnel, nos longues (interminables?) discussions pendant les manip me manqueront. Je tiens enfin à la remercier pour sa relecture attentive de ce manuscrit avant impression, dont elle a bien voulu se charger. Merci également à Jean-Baptiste Moussy pour son aide précieuse au début de cette thèse, à Fabien Paumier pour tout ce qu'il m'a appris sur la microscopie électronique en transmission ainsi que pour les discussions que nous avons partagées dans notre bureau commun, et à Antoine Barbier pour nos (longues) conversations scientifiques. Je remercie également les autres membres du groupe *oxydes*, Jocelyne Leroy, Hélène Magnan, Nick Barrett, Bruno Delomez, et plus particulièrement les thésardes et post-doc Ana Ramos, Odile Bezencenet, Valérie Fouquet. J'adresse à toutes les trois tous mes voeux de réussite.

Au sein du SPCSI, j'ai également bénéficié de soutien en dehors du seul groupe *oxydes*, que je tiens à remercier ici. Merci d'abord à Luc Barbier pour ses conseils méthodologiques au cours de ces trois années et plus particulièrement lors de la préparation de la soutenance. J'ai pu également profiter d'un support technique particulièrement efficace. Merci donc à Aldo Vittiglio pour la réalisation de montages électroniques ainsi que pour m'avoir

souvent dépanné d'une fiche banane ou d'une tresse de masse (et merci aussi pour nos discussions musicales!). Merci à Frédéric Merlet et Daniel Ragonnet pour l'aide qu'ils m'ont apportée en matière de cryogénie à l'arrivée du PPMS. Merci enfin aux artistes de l'atelier: à Pascal Lavie pour avoir conçu et dessiné des pièces à partir de mes demandes, qu'il m'a souvent aidé à préciser, ainsi qu'à Thierry Bernard et Sylvain Foucquart pour la réalisation des pièces. Merci enfin à Yolande Deprez pour tout le travail administratif qu'a nécessité cette thèse, et pour avoir toujours su aplanir les petites difficultés quotidiennes (et aussi pour le café!).

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans de nombreuses collaborations, que, pour reprendre une tradition cinématographique, j'évoque ici par ordre d'entrée en scène dans ce manuscrit.

Merci tout d'abord aux collègues de *CapMag* (fédération regroupant les équipes travaillant sur l'électronique de spin au CEA Saclay) pour leurs nombreux conseils pendant ces trois ans. Je tiens particulièrement à remercier Frédéric Ott (LLB) pour les manips de diffraction X et de réflectivité de neutrons ainsi que Myriam Pannetier (SPEC) pour m'avoir inculqué les rudiments de la lithographie.

Cette thèse a pu bénéficier d'un important travail de microscopie électronique, réalisé par deux laboratoires. Merci tout d'abord à Christophe Gatel au CEMES à Toulouse, pour le temps sur sa thèse pour faire avancer la mienne et les bons moments partagés lors des conférences où nous nous sommes retrouvés régulièrement. Merci à son directeur de thèse Etienne Snoeck des très nombreuses manips qu'il a faites par la suite sur nos échantillons. Sans ces images "toulousaines", le chapitre sur les parois d'antiphase serait resté embryonnaire. Merci également à Pascale Bayle-Guillemaud (SP2M, CEA Grenoble) pour les images qui ont permis la validation de certaines étapes de l'élaboration des jonctions tunnel.

Je tiens à remercier également Laurent Ponson et Daniel Bonamy pour m'avoir appris tout ce que je sais sur le traitement d'image, et pour avoir accepté avec enthousiasme de travailler avec moi sur un sujet qui leur était *a priori* étranger. Nos longues discussions ont rendu cette collaboration particulièrement enrichissante.

Je suis également redevable au groupe *magnétisme* du SPEC (CEA Saclay) pour les mesures SQUID et l'étude du magnétisme à basse température de mes échantillons. Merci donc à Eric Vincent pour nos discussions qui m'ont énormément éclairé sur mes manips, pour sa relecture attentive d'un de mes chapitres de thèse, et pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci également à Gwenaëlle Lebras et Pierre Bonville pour m'avoir formé au maniement du SQUID, et à Dinah Parker pour avoir consacré du temps

aux manips de vieillissement malgré une fin de post doc très chargé.

J'ai pu réaliser une partie importante de ce travail (résiscope, lithographie, certaines mesures de transport) au sein de l'UMR CNRS/Thalès. Merci tout d'abord à Frédéric Petroff pour m'avoir permis de travailler dans ce laboratoire, ainsi que pour m'avoir constamment soutenu et conseillé. Merci à Pierre Seneor pour avoir bien voulu se replonger dans les joies du Fe_3O_4 , pour ses conseils précieux, notamment lors de l'*upgrade* du PPMS, pour avoir sacrifié une soirée pour mon ultime répétition, et pour toutes nos discussions, scientifiques ou non. Merci à Richard Mattana pour m'avoir appris à transformer mes échantillons en un ensemble de jonctions tunnel magnétiques et pour son aide décisive dans l'interprétation des résultats de transport tunnel, et pour la relecture du dernier chapitre de ce manuscrit. Merci à Karim Bouzehouane pour ses manips de résiscope qui furent cruciales dans la validation de certaines étapes de croissance, et pour avoir trouvé le temps de faire des manips en urgence avant mon départ à l'ESRF. Merci également aux très nombreuses personnes qui m'ont donné des coups de main pendant mes manips dans ce laboratoire, qui se reconnaîtront j'espère. J'adresse enfin des remerciements particuliers à deux de mes camarades thésards, Nathalie Lidgi qui a partagé une partie de mes aventures californiennes lors de l'APS march meeting, et Martin Gajek qui fut mon compère à la BNF pendant notre période de rédaction (je ris encore en pensant à la tête de tous les littéraires alentours pendant nos discussions aux pauses café...).

Enfin, je remercie les personnes qui m'ont aidé pour les manip effectuées à l'ESRF. Merci à Nick Brookes de m'avoir accueilli sur la ligne ID 08, qu'il a modifié spécialement pour mes échantillons, et de sa relecture attentive de l'article que j'ai pu écrire sur ces manips. Merci également à Alberto Tagliaferri pour son aide indispensable tant pendant les manip elles-mêmes que pour leur interprétation par la suite, et pour avoir accepté de faire partie de mon jury, fut-ce au prix d'un long voyage et d'un bouleversement d'emploi du temps.

Au moment où je termine ce très long parcours universitaire, je ne peux m'empêcher d'avoir une pensée pour les enseignants qui l'ont jalonné. Nombre d'entre eux ont su éveiller ou renforcer mon intérêt pour leur matière, scientifique ou non, qu'ils en soient remercié ici. Je tiens à remercier plus particulièrement Patrick Rioual et Camille Vecchiato, pour m'avoir fait découvrir les joies de l'enseignement en faisant de moi un grand méchant colleur, ainsi que Dominique Hiron del pour m'avoir associé à ses cours en me choisissant comme assistant de TD.

Ces trois années m'auraient semblées interminables sans le soutien de mes nombreux amis. Ma première pensée va aux autres thésards du SPCSI:

en premier lieu mon vieux compère Jérôme (à l'heure où j'écris ces lignes, tu touches enfin au but!), et aussi Mathieu, Silke, Franz, Luc, Aymeric, et Guillaume. Merci aussi à Grégoire, Jessica, Julien, Nicolas et Stanislas, camarades d'école ou de DEA que j'avais le plaisir de retrouver chez Jérôme pour des bouffes thésards qui s'apparentaient parfois à une thérapie de groupe, sous le regard amusé de Florence, la psychologue de la bande.

Merci à Zeliste, à savoir: VinZ et Elena, Paul et Aude (et Augustin!), Bix et Marie-Estelle, Jeff, Thomas et Monika, Lionel, Tom-tom et Kate, Oliver et Lorraine. Merci pour les premiers de l'an dans des endroits exotiques et les innombrables bouffes et sorties parisiennes. Deux zelistiens ont droit à des remerciements supplémentaires pour m'avoir aidé dans ce travail de thèse: VinZ pour ses conseils en traitement d'image et Bix pour son initiation aux animations Flash. Bon courage aux futurs docteurs (VinZ, Lionel et Aude), et aux futures mamans (Aude et Lorraine).

Merci également à mes compères lettrés; merci à Alex pour ses interminables coups de fil au cours desquels nous refaisions le monde, Alain (courage Bouboune, toi aussi un jour tu seras docteur...) et Julie pour m'avoir donné un aperçu de ce qu'est la recherche dans les disciplines littéraires, Tonton Luc et Séverine pour les dernières vacances prises au cours de ma thèse, à Agathe pour les bouffes chez elle et à Jérôme pour les soirées *Gran Turismo* sur écran géant.

Je tiens enfin à remercier ici toute ma famille: merci à ceux qui évoluent dans le monde universitaire de leurs conseils, et à tous les autres pour leurs encouragements qui me rendaient agréable chaque fête de famille. Grand merci à ceux qui sont venus parfois de fort loin pour assister à ma soutenance. J'adresse enfin des remerciements tout particuliers à ma sœur et à mes parents, qui m'ont toujours soutenu au cours de mes longues études et sans qui ces dernières n'auraient pas été possibles.

If

If you can keep your head when all about you
Are losing theirs and blaming it on you;
If you can trust yourself when all men doubt you,
But make allowance for their doubting too;
If you can wait and not be tired by waiting,
Or, being lied about, don't deal in lies,
Or, being hated, don't give way to hating,
And yet don't look too good, nor talk too wise;

If you can dream - and not make dreams your master;
If you can think - and not make thoughts your aim;
If you can meet with triumph and disaster
And treat those two imposters just the same;
If you can bear to hear the truth you've spoken
Twisted by knaves to make a trap for fools,
Or watch the things you gave your life to broken,
And stoop and build 'em up with wornout tools;

If you can make one heap of all your winnings
And risk it on one turn of pitch-and-toss,
And lose, and start again at your beginnings
And never breathe a word about your loss;
If you can force your heart and nerve and sinew
To serve your turn long after they are gone,
And so hold on when there is nothing in you
Except the Will which says to them: "Hold on";

If you can talk with crowds and keep your virtue,
Or walk with kings - nor lose the common touch;
If neither foes nor loving friends can hurt you;
If all men count with you, but none too much;
If you can fill the unforgiving minute
With sixty seconds' worth of distance run -
Yours is the Earth and everything that's in it,
And - which is more - you'll be a Man my son!

Rudyard KIPLING

Table des matières

| | |
|---|----------|
| Introduction | 1 |
| I Propriétés physiques des films de Fe_3O_4 épitaxiés | 5 |
| 1 Introduction à la magnétite | 7 |
| 1.1 Structure, diagramme de phase et stœchiométrie | 8 |
| 1.1.1 Structure cristalline | 8 |
| 1.1.2 Les autres oxydes de fer | 9 |
| 1.1.2.1 L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 9 |
| 1.1.2.2 La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 9 |
| 1.1.2.3 La wüstite FeO | 10 |
| 1.1.3 Le système Fe-O | 10 |
| 1.1.3.1 Diagramme de phase | 10 |
| 1.1.3.2 Phases non-stœchiométriques | 10 |
| 1.1.4 Effets de champ cristallin | 13 |
| 1.2 Transport | 14 |
| 1.2.1 La magnétite : métal, semi-conducteur ou isolant? . . . | 14 |
| 1.2.1.1 Les différents régimes de conduction | 14 |
| 1.2.1.2 La transition de Verwey | 15 |
| 1.2.1.3 Nature des porteurs | 16 |
| 1.2.2 Demi-métallicité de Fe_3O_4 | 17 |
| 1.3 Magnétisme | 19 |
| 1.3.1 Modèles microscopiques | 19 |
| 1.3.2 Interactions d'échange | 21 |
| 1.3.2.1 Echange Direct | 21 |
| 1.3.2.2 Super-échange | 22 |
| 1.3.2.3 Double échange | 25 |
| 1.3.3 Couplages magnétiques dans Fe_3O_4 | 27 |
| 1.3.4 Aimantation à saturation, anisotropies, coercivité . . . | 28 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2 | Elaboration et propriétés magnétiques de films minces de Fe_3O_4 | 31 |
| 2.1 | Croissance de films de Fe_3O_4 : état de l'art | 31 |
| 2.1.1 | Oxydation du fer | 32 |
| 2.1.2 | Les différents substrats | 32 |
| 2.1.2.1 | Substrats métalliques | 32 |
| 2.1.2.2 | MgO | 33 |
| 2.1.2.3 | Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) | 33 |
| 2.1.2.4 | Autres substrats | 34 |
| 2.1.3 | Méthodes de croissance | 34 |
| 2.1.3.1 | Ablation laser pulsée | 34 |
| 2.1.3.2 | Pulvérisation cathodique | 34 |
| 2.1.3.3 | Epitaxie par jets moléculaires | 35 |
| 2.1.4 | Connaissances acquises au laboratoire | 35 |
| 2.2 | Elaboration de films de Fe_3O_4 | 36 |
| 2.2.1 | Procédure de dépôt | 36 |
| 2.2.1.1 | Préparation du substrat | 36 |
| 2.2.1.2 | Dépôt | 37 |
| 2.2.1.3 | Caractérisation <i>a posteriori</i> | 39 |
| 2.2.2 | Propriétés structurales des films | 41 |
| 2.2.3 | Propriétés magnétiques des couches minces | 43 |
| 2.3 | Conclusion | 46 |
| 3 | Parois d'antiphase et propriétés physiques des films de Fe_3O_4 | 47 |
| 3.1 | Introduction | 48 |
| 3.1.1 | Description des APB | 48 |
| 3.1.1.1 | Structure et mode de formation | 48 |
| 3.1.1.2 | Diffusion des APB | 50 |
| 3.1.2 | Effets sur le magnétisme | 51 |
| 3.1.2.1 | Approche à saturation | 51 |
| 3.1.2.2 | Superparamagnétisme | 52 |
| 3.1.3 | Effet sur le transport | 54 |
| 3.1.3.1 | Augmentation de la résistivité | 54 |
| 3.1.3.2 | Magnétorésistance | 54 |
| 3.1.4 | Analyse critique des différents travaux | 55 |
| 3.2 | Effet sur les propriétés physiques de Fe_3O_4 | 57 |
| 3.2.1 | Modélisation | 57 |
| 3.2.1.1 | Modélisation unidimensionnelle d'une APB | 57 |
| 3.2.1.2 | Diminution d'aimantation | 59 |
| 3.2.1.3 | Magnétorésistance | 60 |
| 3.2.2 | Résultats expérimentaux | 63 |

| | | |
|---------|--|-----------|
| 3.2.2.1 | Magnétisme | 63 |
| 3.2.2.2 | Magnétotransport | 65 |
| 3.3 | Propriétés statistiques des APBs | 66 |
| 3.3.1 | Visualisation et traitement d'image | 67 |
| 3.3.1.1 | Microscopie électronique en transmission | 67 |
| 3.3.1.2 | Traitement d'image | 68 |
| 3.3.1.3 | Grandeurs mesurées | 73 |
| 3.3.2 | Résultats | 77 |
| 3.3.2.1 | Densité de parois | 77 |
| 3.3.2.2 | Directionnalité des APB | 78 |
| 3.3.2.3 | Dimensions fractales et longueur caractéristique | 78 |
| 3.4 | Conclusion | 82 |
| 4 | Transition de Verwey et dynamique lente de l'aimantation dans les films de Fe_3O_4 | 83 |
| 4.1 | Introduction | 84 |
| 4.1.1 | Transition de Verwey | 84 |
| 4.1.1.1 | Manifestations macroscopiques | 84 |
| 4.1.1.2 | Sensibilité aux paramètres structuraux et chimiques | 86 |
| 4.1.1.3 | Structure | 87 |
| 4.1.1.4 | Ordre de charge | 88 |
| 4.1.1.5 | Modélisation du transport dans Fe_3O_4 | 90 |
| 4.1.1.6 | Transition dans les couches minces | 93 |
| 4.1.2 | Systèmes magnétiques à dynamique lente | 96 |
| 4.1.2.1 | Superparamagnétisme | 96 |
| 4.1.2.2 | Verres de spins | 98 |
| 4.2 | Transition de Verwey dans les films minces de Fe_3O_4 | 99 |
| 4.2.1 | Procédures expérimentales | 99 |
| 4.2.1.1 | Transport et magnétotransport | 99 |
| 4.2.1.2 | Aimantation | 101 |
| 4.2.1.3 | Susceptibilité | 102 |
| 4.2.1.4 | Champ coercitif | 103 |
| 4.2.2 | Discussion | 104 |
| 4.2.2.1 | Température de transition et épaisseur déposée | 104 |
| 4.2.2.2 | Qualité cristalline et de la stœchiométrie | 107 |
| 4.2.2.3 | Transport en dessous de T_V | 108 |
| 4.2.2.4 | Magnétotransport | 109 |
| 4.2.2.5 | Transition de Verwey et anisotropie magnétique | 111 |
| 4.3 | Dynamique lente de l'aimantation | 112 |
| 4.3.1 | Irréversibilités et anisotropie magnétique | 112 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.3.2 | Taille des particules impliquées | 114 |
| 4.3.3 | Vieillessement | 116 |
| 4.4 | Conclusion | 118 |

II Polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 121

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Généralités sur les jonctions tunnel magnétiques | 123 |
| 5.1 | Transport tunnel | 123 |
| 5.1.1 | Barrières idéales | 124 |
| 5.1.1.1 | Effet tunnel non dépendant du spin, approximation WKB | 124 |
| 5.1.1.2 | Effet tunnel dépendant du spin, hamiltonien de transfert | 125 |
| 5.1.1.3 | Symétrie des fonctions d'ondes | 127 |
| 5.1.2 | Barrières réelles | 128 |
| 5.1.2.1 | Rôle des défauts | 129 |
| 5.1.2.2 | Rugosité | 131 |
| 5.2 | Couplages magnétiques à travers une jonction tunnel | 133 |
| 5.2.1 | Effet peau d'orange | 133 |
| 5.2.2 | Couplage magnétostatique | 134 |
| 5.2.3 | Couplage créé par les parois de domaines | 135 |
| 5.2.4 | Couplage par échange indirect | 135 |
| 6 | Elaboration d'une barrière tunnel de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 137 |
| 6.1 | Introduction à l'alumine | 137 |
| 6.1.1 | Les différentes structures | 137 |
| 6.1.2 | Intérêts technologiques | 138 |
| 6.1.2.1 | Catalyse | 138 |
| 6.1.2.2 | Oxydes à haute permittivité | 139 |
| 6.1.2.3 | Barrières tunnel | 139 |
| 6.1.3 | Elaboration de films d'alumine : état de l'art | 140 |
| 6.1.3.1 | Alumine amorphe | 140 |
| 6.1.3.2 | Alumine épitaxiée | 140 |
| 6.2 | Dépôt d'aluminium métallique sur une couche de Fe_3O_4 | 141 |
| 6.3 | Influence d'un dépôt d' Al_2O_3 sur les propriétés de Fe_3O_4 | 143 |
| 6.3.1 | Conditions de dépôt | 143 |
| 6.3.2 | Stœchiométrie à l'interface | 143 |
| 6.3.3 | Propriétés magnétiques de Fe_3O_4 | 144 |
| 6.3.3.1 | Transition de Verwey | 144 |
| 6.3.3.2 | Coercivité et rémanence | 146 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.4 | Propriétés de la barrière d'alumine | 147 |
| 6.4.1 | Stœchiométrie | 147 |
| 6.4.2 | Phase déposée | 148 |
| 6.4.3 | Continuité électrique | 151 |
| 6.5 | Electrode supérieure | 154 |
| 6.5.1 | Fe_3O_4 | 154 |
| 6.5.2 | Films métalliques | 157 |
| 6.5.2.1 | Optimisation du découplage magnétique . . . | 157 |
| 6.5.2.2 | Dépôts de cobalt sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 158 |
| 6.6 | Conclusion | 161 |
| 7 | Mesures de la polarisation en spin de Fe_3O_4 | 163 |
| 7.1 | Introduction | 163 |
| 7.1.1 | Méthodes de mesures de la polarisation en spin | 163 |
| 7.1.1.1 | Photoémission résolue en spin | 164 |
| 7.1.1.2 | Réflexion d'Andreev | 167 |
| 7.1.1.3 | Jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur . . | 169 |
| 7.1.1.4 | Jonctions tunnel magnétiques | 172 |
| 7.1.1.5 | Effets de structure de bande | 172 |
| 7.1.2 | Résultats obtenus sur Fe_3O_4 rapportés par la littérature | 173 |
| 7.1.2.1 | Photoémission résolue en spin | 173 |
| 7.1.2.2 | Transport tunnel | 175 |
| 7.2 | Mesure par photoémission de la polarisation en spin à l'inter- face $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 176 |
| 7.2.1 | Caractérisation de l'échantillon | 177 |
| 7.2.1.1 | Stœchiométrie | 177 |
| 7.2.1.2 | Propriétés magnétiques | 179 |
| 7.2.1.3 | Continuité de la barrière | 180 |
| 7.2.2 | Mesure | 181 |
| 7.2.2.1 | Mesure brute | 181 |
| 7.2.2.2 | Corrections dues à la rémanence | 182 |
| 7.2.2.3 | Autres effets influençant la polarisation mesurée | 185 |
| 7.3 | Jonctions tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ | 186 |
| 7.3.1 | Caractérisation des jonctions tunnel | 186 |
| 7.3.2 | Magnétorésistance | 189 |
| 7.3.3 | Discussion | 190 |
| 7.3.3.1 | Amplitude de la TMR | 190 |
| 7.3.3.2 | Signe de l'effet observé | 193 |
| 7.4 | Conclusion | 195 |
| | Conclusions et perspectives | 197 |

| | | |
|----------|--|------------|
| A | Techniques expérimentales | 201 |
| A.1 | Dépôts de couches minces | 201 |
| A.1.1 | Epitaxie par jets moléculaires | 201 |
| A.1.2 | Pulvérisation cathodique | 203 |
| A.2 | Diffraction <i>in situ</i> | 205 |
| A.2.1 | RHEED | 205 |
| A.2.2 | LEED | 207 |
| A.3 | Spectroscopies | 208 |
| A.3.1 | Photoémission | 208 |
| A.3.1.1 | Principe | 208 |
| A.3.1.2 | Instrumentation | 212 |
| A.3.1.3 | Détection du spin | 216 |
| A.3.2 | Spectroscopie d'électrons Auger | 220 |
| A.3.3 | Absorption X et XMCD | 222 |
| A.4 | Microscopie électronique en transmission | 223 |
| A.4.1 | Principe général | 223 |
| A.4.2 | Préparation des échantillons | 225 |
| A.5 | Magnétométrie | 226 |
| A.5.1 | VSM | 226 |
| A.5.2 | SQUID | 228 |
| A.6 | Transport et magnéto-transport | 229 |
| A.6.1 | Mesures deux pointes et quatre pointes | 229 |
| A.6.2 | PPMS | 230 |
| A.6.2.1 | Système commercial | 231 |
| A.6.2.2 | Personnalisation du système | 232 |
| A.6.3 | Préparation des échantillons: lithographie | 233 |
| | Bibliographie | 236 |
| | Index | 252 |

Introduction

La magnétorésistance des tricoloches ferromagnétique/isolant/ferromagnétique, bien que découverte dès 1975 [1] est restée longtemps une curiosité de laboratoire, en partie incomprise même si un modèle simple a été développé par Jullière dès l'origine. L'étude intensive du phénomène n'a commencé qu'avec l'obtention d'effets significatifs à température ambiante [2], qui ont laissé entrevoir la possibilité d'effets de magnétorésistance bien plus importants que pour les vannes de spin [3] utilisant l'effet GMR (Giant Magnetoresistance) [4] découvert en 1988. Le modèle développé par Jullière faisait déjà ressortir l'importance de la grandeur appelée *polarisation en spin*, définie par:

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)}$$

où $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ représentent les densités d'états au niveau de Fermi pour les directions de spin \uparrow et \downarrow , mais la compréhension de l'effet de magnétorésistance tunnel (acronyme anglais TMR) a été limitée pendant de nombreuses années par l'absence de systèmes modèles. L'*échantillon type*, constitué de deux films polycristallins de métaux de transition séparés par une barrière d' AlO_x amorphe se prêtait en effet mal à la modélisation de l'absence de cristallinité de la multicouche et la polarisation en spin partielle des électrodes. Au delà de cet intérêt fondamental, la recherche de matériaux totalement polarisés en spin (dits *demi-métalliques* car conducteurs pour une direction de spin et isolants pour l'autre) a été stimulée par la perspective d'obtenir des effets de TMR très importants, puisque cette grandeur s'écrit selon le modèle de Jullière [1]:

$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

où P_1 et P_2 sont les polarisations en spin des deux électrodes situées de part et d'autre de la barrière isolante.

La demi-métallicité d'un certain nombre de matériaux a été prédite à partir de calculs de structure de bande [5], et confirmée expérimentalement par des expériences de transport tunnel pour quelques uns d'entre eux tels que CrO_2 [6] $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ [7] ou $\text{SrFe}_2\text{MoO}_6$ [8]. Tous ces oxydes possèdent toutefois des températures de Curie trop basses pour permettre¹ l'obtention de magnétorésistances importantes à température ambiante, et de nombreux groupes se sont donc intéressés à la magnétite Fe_3O_4 , prédite comme demi-métallique à température nulle par des calculs de structure de bande [9–11] et possédant une température de Curie très élevée ($T_C = 860$ K).

Deux méthodes sont utilisables pour étudier la polarisation en spin de ce matériau: la photoémission résolue en spin et l'étude de la magnétorésistance de jonctions tunnel magnétiques. Dans le premier cas, la valeur obtenue, mesurée généralement à la surface d'un film ferromagnétique non recouvert par une barrière tunnel, correspond bien, moyennant certaines précautions, à la polarisation en spin telle que définie plus haut. Dans le second, la situation est plus complexe: le matériau à étudier est alors en contact avec la barrière tunnel, et il a pu être montré que la grandeur mesurée n'est pas caractéristique du matériau lui-même mais de l'interface électrode/barrière [12, 13]. Des études utilisant l'une ou l'autre méthode ont été rapportées dans la littérature, mais à ce jour, aucun consensus ne s'est établi d'un point de vue expérimental quant à la demi-métallicité de Fe_3O_4 . Ceci provient en partie de ce que l'élaboration des films de Fe_3O_4 se révèle délicate du fait de l'existence de phases non stœchiométriques et, dans le cas des films monocristallins, de parois d'antiphase.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la polarisation en spin de Fe_3O_4 à l'interface avec une barrière tunnel de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à l'aide de chacune de ces deux méthodes sur des échantillons soigneusement caractérisés au niveau chimique structural et magnétique. Le présent manuscrit se divise en deux parties qui reflètent les deux grandes directions suivies au cours de ce travail: afin de pouvoir pleinement interpréter les résultats de mesures de polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il nous est apparu nécessaire d'étudier au préalable les propriétés des films de Fe_3O_4 non recouverts par une barrière tunnel. Plus précisément, ce manuscrit comporte sept chapitres que nous avons tenté de rendre les plus indépendants possible:

- dans le chapitre 1, nous introduisons le matériau qui est au cœur de cette thèse, la magnétite Fe_3O_4 , et celles de ses propriétés qui seront utiles dans la suite.

1. la polarisation en spin d'un matériau ferromagnétique est liée à la levée de dégénérescence entre les états de spin \uparrow et \downarrow introduite par le champ magnétique interne de la matière, et ne peut donc apparaître qu'en présence d'ordre magnétique.

- le chapitre 2 décrit le processus d'élaboration des films de Fe_3O_4 épitaxiés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) développé au laboratoire, et les propriétés générales de ceux ci.
- le chapitre 3 s'intéresse à un défaut présent dans tous les films minces de Fe_3O_4 épitaxiés, les parois d'antiphase. Nous avons modélisé l'influence de ces défauts sur le magnétisme et le transport des films, et avons mesuré la densité de défaut par une méthode faisant appel à la géométrie fractale.
- le chapitre 4 est centré sur la transition de phase-dite transition de Verwey- subie par le Fe_3O_4 aux environs de 120 K. Nous nous attachons à dégager l'influence de la taille finie des échantillons sur cette transition et mettons en évidence des effets de dynamique lente de l'aimantation.
- la seconde partie de ce manuscrit commence par le chapitre 5 et l'introduction de concepts utiles pour l'élaboration et l'étude de jonctions tunnel magnétiques.
- le chapitre 6 concerne le dépôt d'une barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur un film de Fe_3O_4 . Nous caractérisons soigneusement l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée. nous décrivons également l'élaboration de la seconde électrode de la jonction, déposée sur le film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- enfin le chapitre 7 décrit les deux mesures permettant d'étudier la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous détaillons la mesure de photoémission résolue en spin effectuée à l'ESRF et présentons les résultats de TMR obtenue sur des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$

Première partie

Propriétés physiques des films de Fe_3O_4 épitaxiés

"Il y a longtemps que personne ne songe plus à devancer l'expérience, ou à construire le monde de toutes pièces sur quelques hypothèses hâtives. De toutes ces constructions où l'on se complaisait encore naïvement il y a un siècle, il ne reste plus aujourd'hui que des ruines."

Henri POINCARÉ,
La valeur de la science (1905)

Chapitre 1

Introduction à la magnétite

La magnétite Fe_3O_4 est connue depuis la plus haute antiquité : selon Aristote, Thalès de Millet (624-547 av. J.C.) connaissait déjà les propriétés étranges de la *pierre d'aimant* extraite des mines de la région de Magnésie¹, en Asie Mineure. Dans un mouvement souvent caractéristique du domaine scientifique qu'allait devenir le magnétisme, la magnétite fût utilisée autant par la science et la technique. Ainsi William Gilbert présentait dès 1600 des expériences réalisées à l'aide de Fe_3O_4 mettant en évidence ce que nous appelons aujourd'hui la transition de phase ferromagnétique. La magnétite fut également à la base d'une invention qui allait littéralement changer le monde, en permettant la navigation en haute mer : la boussole, utilisée par les chinois dès le XI^{ème} siècle.

Peu de matériaux sont donc étudiés et utilisés depuis aussi longtemps, et cependant, certains comportements du Fe_3O_4 demeurent incompris à ce jour. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter l'état actuel des connaissances sur les phénomènes physiques liés au Fe_3O_4 . Les résultats obtenus sur des échantillons naturels seront rarement mentionnés, et alors considérés avec précaution : ces derniers comportent un très grand nombre de défauts tant chimiques que structuraux, qui peuvent influencer radicalement les propriétés physiques. Ces échantillons présentent cependant un grand intérêt, puisque le Fe_3O_4 est le *deus ex machina* du paléomagnétisme [14] et suscite de ce fait un grand nombre d'articles dans la communauté des géophysiciens. Nous évoquerons essentiellement dans cette introduction à la magnétite les résultats obtenus sur des échantillons artificiels, qui plus est sous forme massive. Ces derniers font à eux seuls l'objet d'une littérature importante, et les aspects propres aux couches minces seront discutés dans les deux chapitres suivants.

1. c'est cet aspect géographique qui aurait donné naissance aux termes magnétisme, magnétique, et tous leurs dérivés ultérieurs

1.1 Structure, diagramme de phase et stœchiométrie

1.1.1 Structure cristalline

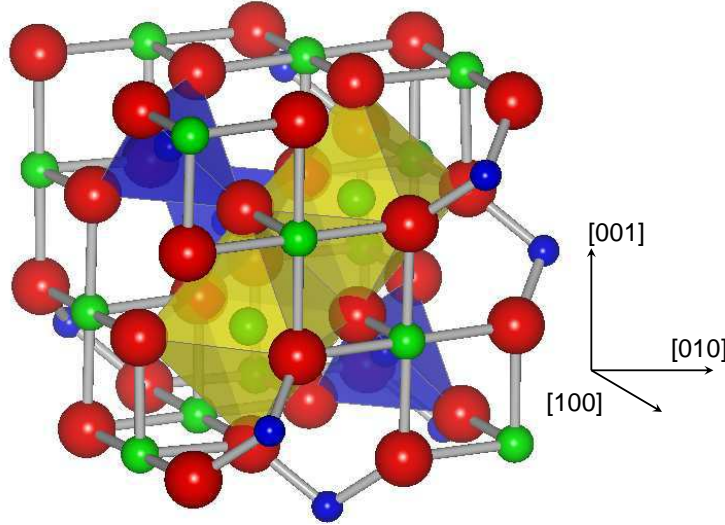


FIG. 1.1 – La maille usuelle des structures spinelle AB_2O_4 , tant normale qu'inverse. Les deux structures se différencient par la répartition des ions A et B dans les sites tétra- et octaédriques (respectivement en bleu et vert, l'oxygène est représenté en rouge).

La magnétite étant un matériau modèle, il n'est pas surprenant que l'on ait cherché très tôt à connaître sa structure cristalline. Dès 1915, W.H. Bragg associe le Fe_3O_4 à la structure spinelle $MgAl_2O_4$ [15]. Celle-ci est constituée d'un sous-réseau d'oxygène quasi-CFC, les ions Mg^{2+} s'insérant dans un site tétraédrique sur huit (sites *A*, voir figure 1.1) tandis que les ions Al^{3+} sont placés dans un environnement octaédrique (sites *B*, la moitié est occupée). La maille usuelle comporte 56 atomes, 32 ions O^{2-} , 8 ions en sites *A* et 16 ions en sites *B*. Cet arrangement, dans lequel un type d'ion est associé à un type de site, définit les spinelles *directes*. Il a fallu attendre 1932 et le travail de Barth et Posnjak [16], pour réaliser que Fe_3O_4 ne rentrait pas tout à fait dans cette catégorie. La magnétite est en effet une spinelle *inverse* : les sites *B* contiennent à la fois des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , et les sites *A* sont occupés par des ions Fe^{3+} ; c'est pourquoi on rencontre parfois la notation $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Le réseau spinelle inverse a la symétrie $Fd\bar{3}m$ et le paramètre de maille de Fe_3O_4 est 0.8394 nm. Comme il sera détaillé dans la section 1.2.1, le transport dans la magnétite suit des lois particulières; c'est un assez bon conducteur à température ambiante, qui devient isolant quand

on diminue la température. D'un point de vue magnétique, le Fe_3O_4 est le matériau prototype du ferrimagnétisme (voir 1.3.3 pour plus de détail), le matériau massif ayant une aimantation à saturation de $4.1 \mu_B$ par formule Fe_3O_4 .

1.1.2 Les autres oxydes de fer

Si l'on exclut les formes hydratées, trois oxydes de fer existent dans la nature en plus de Fe_3O_4 .

1.1.2.1 L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tire son nom de la couleur rouge sang de ses éclats et couches minces (les monocristaux sont noirs). Sa structure cristalline est du type corindon (groupe d'espace $R\bar{3}c$), à savoir un réseau quasi-hexagonal compact d'ions oxygène dont une partie des sites octaédriques est occupée par des ions Fe^{3+} . Les paramètres de cette maille hexagonale sont $a = b = 0.5427 \text{ nm}$ et $c = 1.3772 \text{ nm}$ mais on peut également considérer une maille rhomboédrique (qui est la maille primitive) de paramètre $a = 0.5427 \text{ nm}$ et d'angle $\alpha = 55.3^\circ$. L'hématite est un isolant dont la bande interdite vaut environ 2 eV , antiferromagnétique en première approximation même si un très léger *canting* des spins, qui sont alors dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) de la maille hexagonale, conduit à une faible aimantation spontanée au dessus d'une température $T_M = 260 \text{ K}$ correspondant à la transition dite de Morin. Le refroidissement en dessous de T_M voit la disparition du canting et la rotation de tous les spins de 90° , qui s'alignent suivant l'axe \vec{c} de la structure hexagonale. La température de Néel du composé massif est très élevée, 955 K .

1.1.2.2 La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est la seconde forme cristalline de Fe_2O_3 présente dans la nature². Elle est étroitement apparentée au Fe_3O_4 puisqu'elle cristallise, uniquement sous forme de polycristal, dans le même réseau spinelle inverse et peut être considérée comme une forme non-stœchiométrique de la magnétite, notée $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{3+}_{5/3} \square_{1/3}]\text{O}_4$, dans laquelle un atome de fer sur neuf a été remplacé par une lacune. Le paramètre de maille est très voisin de celui de Fe_3O_4 (0.834 nm contre 0.8394), ce qui rend les deux phases pratiquement impossible à distinguer à l'aide des seules caractérisations structurales. La maghémite est isolante (bande interdite de 2.5 eV) et ferrimagnétique.

2. des formes supplémentaires ont cependant été synthétisées en laboratoire

Le moment magnétique est de $1.18 \mu_B$ par atome de fer, soit une réduction de 17% de l'aimantation par unité de volume par rapport à Fe_3O_4 . La maghémite a une grande importance technologique puisque l'enregistrement magnétique fait souvent appel à des cristallites de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.1.2.3 La wüstite FeO

La wüstite FeO n'est en fait présente dans la nature que sous une forme sous stœchiométrique Fe_{1-x}O , x étant de l'ordre de 5% au moins (la forme stœchiométrique a cependant pu être stabilisée en laboratoire). Elle cristallise dans la structure sel gemme du NaCl de paramètre de maille 0.433 nm, est isolante (bande interdite 2.4 eV). C'est de plus un antiferromagnétique de température de Néel $T_N = 198 \text{ K}$.

1.1.3 Le système Fe-O

1.1.3.1 Diagramme de phase

La famille des oxydes de fer est, on vient de le voir, riche de plusieurs composés. Le diagramme de phase résultant, représenté à la figure 1.2 est donc assez complexe. On voit en particulier qu'en dessous de 560°C , FeO n'est pas stable, mais que Fe_3O_4 peut coexister avec $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ce type de diagramme est cependant à considérer avec précaution dans la perspective qui est la nôtre, à savoir la croissance de couches minces sous ultravide. Un diagramme de phase n'est en effet valable qu'à une pression partielle d'oxygène donnée (correspondant le plus souvent à la fraction d'oxygène dans l'atmosphère) et ne renseigne que sur *l'équilibre thermodynamique* entre phases. Un des intérêts des méthodes de croissance de couches minces est justement de pouvoir élaborer des phases métastables voire instables en profitant d'effets cinétiques et de la présence de contraintes. La thermodynamique nous renseigne cependant sur la stabilité des échantillons une fois qu'ils ont été fabriqués. En particulier, le Fe_3O_4 se transforme spontanément en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lorsqu'il est laissé à l'air. Cette réaction est très lente à température ambiante mais la cinétique de la réaction devient beaucoup plus favorable dès que la température s'élève, ce qui rend la détermination de la température de Curie assez délicate puisqu'il est nécessaire de contrôler précisément la pression partielle d'oxygène au cours de la mesure.

1.1.3.2 Phases non-stœchiométriques

Une difficulté supplémentaire de l'élaboration de couches minces de Fe_3O_4 réside donc dans l'existence de phases non stœchiométriques, à tel point qu'on

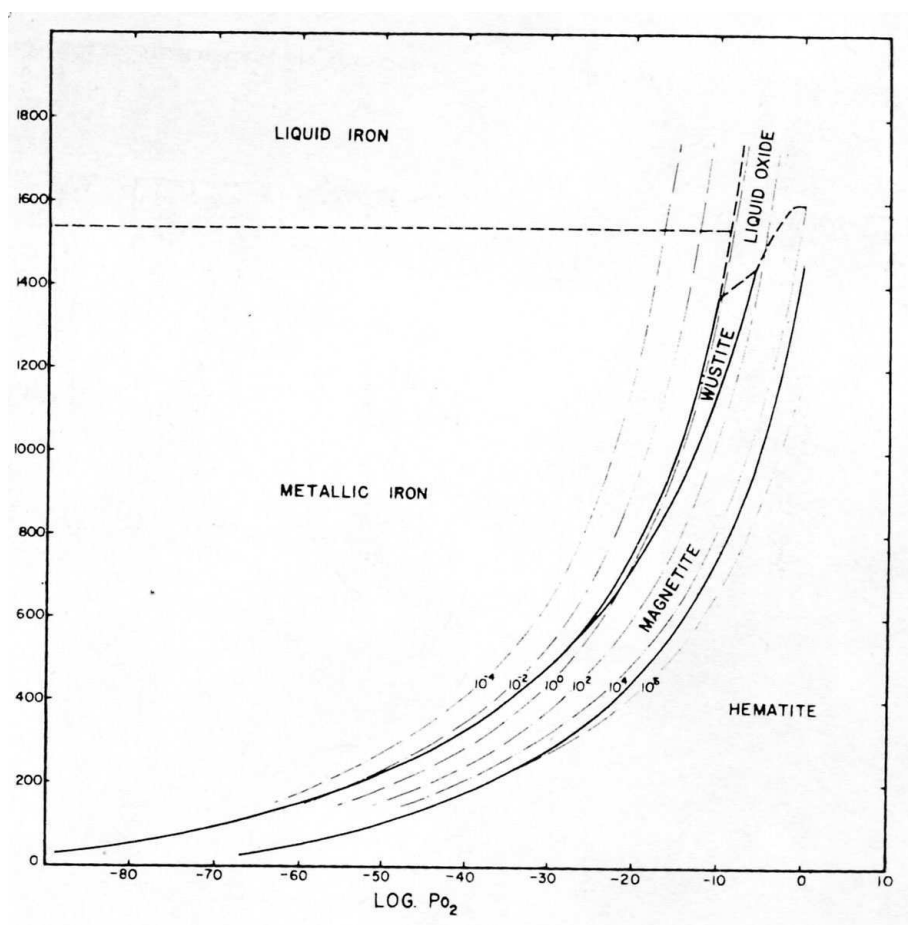


FIG. 1.2 – Diagramme de phase du système fer-oxygène, d'après [17]

peut presque parler d'un *continuum* allant de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à FeO . L'existence de phases intermédiaires entre Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apparaît naturelle : comme évoqué plus haut, les deux composés cristallisent dans le même réseau, et la maghémite peut être vue comme du $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$. La thermodynamique assure que toutes les phases intermédiaires sont effectivement possibles.

Le passage continu de FeO à Fe_3O_4 paraît moins intuitif, puisque FeO n'est pas une spinelle. Il faut cependant se rappeler que la wüstite n'est jamais stœchiométrique, et comporte des lacunes en fer. Afin d'assurer l'électroneutralité, le remplacement d'un ion Fe^{2+} par une lacune entraînera l'apparition de deux ions Fe^{3+} , et la formule Fe_{1-x}O doit en fait être écrite $\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x}\text{O}$. Catlow et Fender ont alors montré que le maintien des ions Fe^{3+} en environnement octaédrique est énergétiquement moins favorable que la formation d'agrégats de défauts, comprenant à la fois des lacunes et

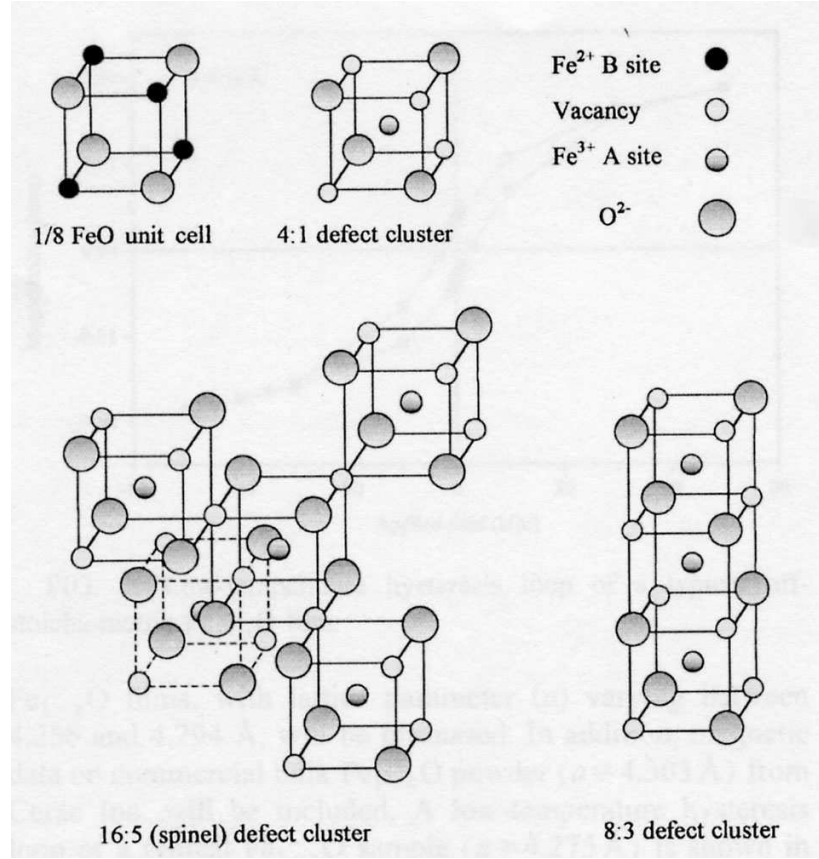


FIG. 1.3 – Agrégats de défauts dans la wüstite Fe_{1-x}O . Le défaut élémentaire comporte quatre lacunes et un interstitiel (défaut 4:1) et peut s'agréger en défaut 16:5 ressemblant à la structure spinelle (d'après [18]).

des interstitiels (ions Fe^{3+} en site tétraédrique) [18]. L'agrégat élémentaire est noté 4:1, puisqu'il comporte 4 lacunes et 1 interstitiel; il a la forme d'un cube de paramètre de maille moitié de celui de FeO . Les défauts peuvent s'agréger plus avant, d'abord en mettant en commun leurs lacunes *via* les arêtes des cubes, puis par les coins (voir figure 1.3). Ce dernier type d'agrégat, dont le premier représentant comporte 16 lacunes pour 5 interstitiels, possède localement la structure spinelle de la magnétite. La wüstite sous-stœchiométrique peut donc être vue comme une matrice de FeO contenant des agrégats ressemblant à du Fe_3O_4 , ce qui permet d'expliquer la présence de magnétisme dans les films minces de Fe_{1-x}O [19].

1.1.4 Effets de champ cristallin

Avant de s'intéresser aux propriétés de transport et au magnétisme de Fe_3O_4 , il convient de s'arrêter sur un phénomène d'origine structurale qui les influence de manière importante : le splitting de champ cristallin. En effet, les structures électroniques des différents ions d'un cristal ne sont plus seulement déterminées par l'échange intra atomique J_{at} (voir 1.3.2.1) mais sont également influencées par la symétrie de l'environnement dans lequel se trouve l'ion considéré. Intéressons nous par exemple à un ion $3d$ entouré de six ions oxygène formant un octaèdre. Ses cinq orbitales d se répartissent en deux catégories :

- les lobes des orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} pointent entre les ions oxygène, formant une liaison π
- les lobes des orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont au contraire dirigés vers les ions oxygène, et forment des liaisons σ

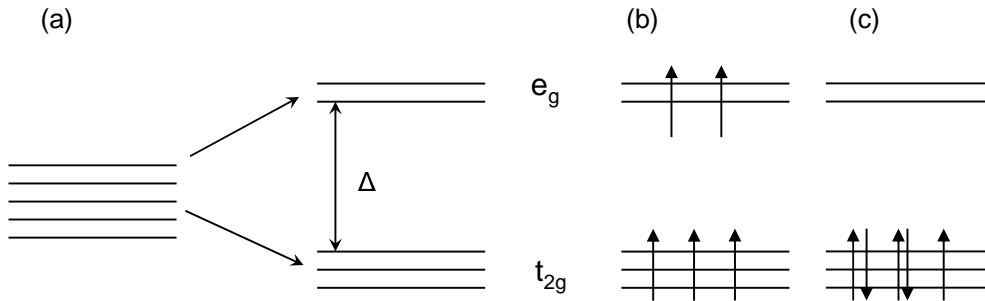


FIG. 1.4 – (a) levée de dégénérescence due au champ cristallin (cas d'une symétrie octaédrique). Les cinq orbitales d se séparent en deux séries d'orbitales : trois orbitales dites t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) et deux orbitales e_g (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), séparées par l'énergie de champ cristallin Δ . (b) et (c) : effet sur les configurations électroniques, ici la configuration d^5 (Fe^{3+}) : (b) : $J_{\text{at}} > \Delta$, état haut spin. (c) : $J_{\text{at}} < \Delta$, état bas spin.

Le premier ensemble forme la série d'orbitales notée t_{2g} d'après le groupe de symétrie qu'elle respecte, le second la série notée e_g . L'écart en énergie entre les deux séries est usuellement noté Δ (voir figure 1.4 (a)). Deux cas sont alors à envisager, selon que Δ est inférieur ou supérieur à J_{at} . Dans le cas $\Delta < J_{\text{at}}$, l'ion gagne de l'énergie en ayant les spins de tous ses électrons alignés, et l'on retrouve la configuration de l'ion libre, appelée *haut spin* (figure 1.4 (b)). Dans le cas contraire, l'état de plus basse énergie correspond à la plus grande occupation possible des orbitales t_{2g} , quitte à avoir certains spins anti-alignés pour respecter le principe d'exclusion de Pauli (figure 1.4 (c)). Cet état est appelé bas spin. Les ions des oxydes de fer ont tous une configuration haut spin tant que le matériau est sous forme massive. Les choses sont moins

claires pour les films épitaxiés, puisque les mesures de diffusion inélastique résonnante des rayons X réalisées sur les échantillons les plus fins (0.5 nm d'épaisseur) montrent des signes de l'état bas spin [20]. Cependant, pour des épaisseurs supérieures à 10 nm, on retrouve la configuration haut spin du matériau massif.

1.2 Transport

1.2.1 La magnétite : métal, semi-conducteur ou isolant?

La magnétite est la plus conductrice de toutes les ferrites, la résistivité du matériau massif (4 m Ω .cm) étant celle d'un mauvais métal. Elle ne s'adapte cependant à aucune des catégories habituelles en physique des solides, puisqu'elle possède *plusieurs* régimes de conduction, suivant la température

1.2.1.1 Les différents régimes de conduction

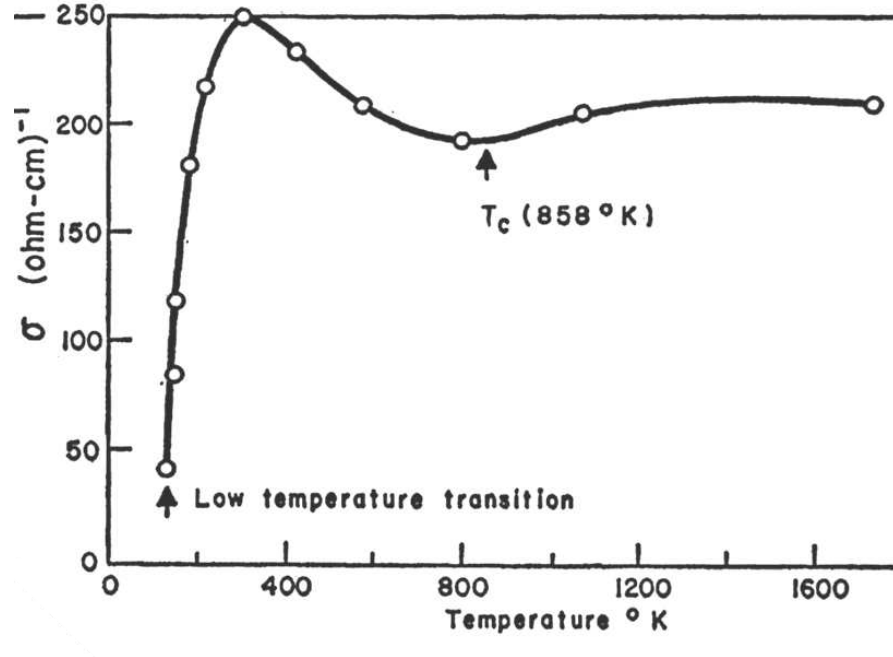


FIG. 1.5 – Conductivité d'un monocristal de Fe_3O_4 en fonction de la température (d'après [21]). La conductivité passe par un maximum aux environs de 350 K

Contrairement aux métaux et isolants usuels, la conductivité du Fe_3O_4 n'est pas une fonction monotone de la température : la conductivité montre un

maximum assez large un peu au dessus de la température ambiante [22]. Le comportement est thermiquement activé en-deça de 350 K (l'énergie d'activation vaut environ 50 meV), et métallique au dessus. A basse température $T \leq 100$ K la nature du transport change encore [23], puisque la résistivité suit alors la loi proposée par Mott [24] pour décrire le *variable range hopping* (VRH) :

$$\rho(T) = \rho_0 e^{(T_0/T)^x} \quad (1.1)$$

Les mesures directes de la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi ne permettent pas à ce jour d'éclairer la nature du transport dans Fe₃O₄. Les mesures de photoémission³ sont en effet peu nombreuses et contradictoires [25–27], sans doute en raison de la difficulté à préparer une surface de Fe₃O₄ exempte de toute contamination. Tout au plus peut on dire que si le Fe₃O₄ possède une bande interdite à température ambiante, celle-ci est très étroite, au plus de 100 meV.

1.2.1.2 La transition de Verwey

Nous avons jusqu'ici passé sous silence l'aspect le plus original du transport dans Fe₃O₄ : la transition de Verwey. Il ne s'agit ici que de donner les éléments principaux décrivant le phénomène, qui sera traité plus en détail dans le chapitre 4. La transition de Verwey est considérée comme une transition métal-isolant, un peu abusivement puisque le Fe₃O₄ n'entre à proprement parler dans aucune de ces deux catégories. Cette brusque variation de la conductivité de Fe₃O₄ [29–31] (voir figure 1.6) s'accompagne d'autres anomalies concernant l'aimantation [28,32,33] (figure 1.7), la capacité calorifique [34–37] et la dilatation thermique [38]. La transition s'accompagne également d'une modification structurale, la structure de la phase basse température étant difficile à déterminer avec précision car presque cubique [39,40].

Le plus approprié semble être de définir la transition de Verwey comme un changement spontané et corrélé de la symétrie du réseau et de la conductivité électrique. L'interprétation classique proposée par Verwey [29,31] fait appel à l'ordre de charge. Verwey a le premier décrit le transport dans Fe₃O₄ en terme de sauts d'électrons sur les sites *B*, qui contiennent à la fois des ions Fe²⁺ et Fe³⁺. L'ordre de charge, en empêchant les sauts d'électrons entre sites *B*, rendrait le Fe₃O₄ isolant. Cette interprétation a été largement acceptée pendant de nombreuses années, même si aucun consensus ne s'est jamais dégagé parmi les nombreux modèles proposés [41–43] quant à l'ordre de charge précis de la phase basse température. Tout au plus le modèle simple proposé par

3. non résolue en spin

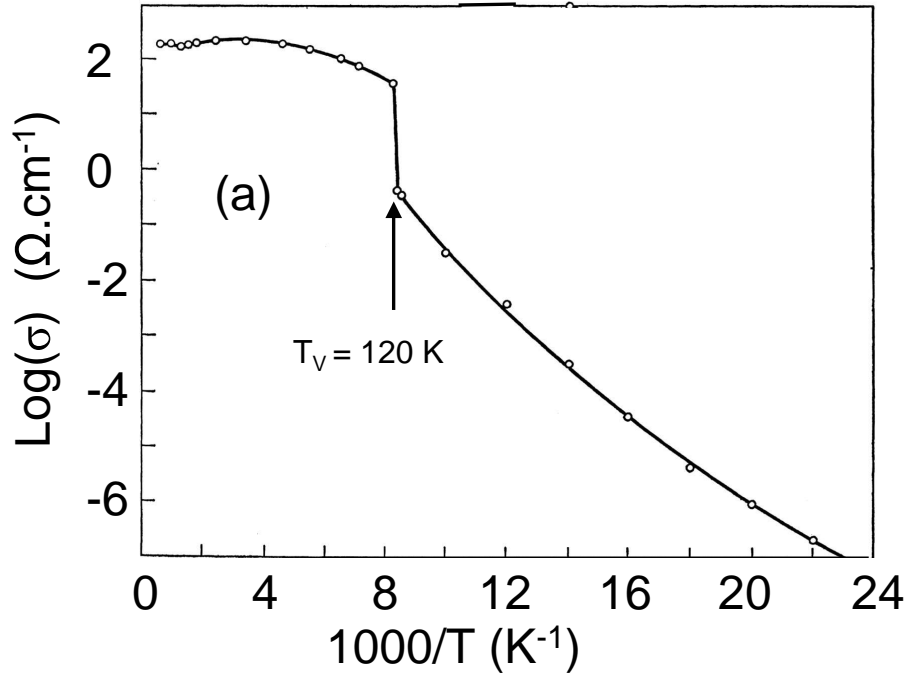


FIG. 1.6 – Transition de Verwey, effet sur les propriétés de transport : conductivité en fonction de $1/T$, d'après [21]. La conductivité montre un saut de deux ordres de grandeur à T_V .

Verwey lui même [31] a t-il pu être invalidé par des mesures de diffraction d'électrons [44] et de neutrons [45]. Il faut de plus souligner qu'une polémique autour de l'idée même d'ordre de charge est née il y a peu, le groupe de J. Garcia soutenant son inexistence [46–49], pourtant confirmée par d'autres groupes en utilisant la même technique expérimentale, à savoir la diffraction résonnante des rayons X [40, 50].

1.2.1.3 Nature des porteurs

Une théorie du transport dans Fe_3O_4 doit rendre compte à la fois des différents régimes de conduction et de l'existence de la transition de Verwey. Le traitement théorique est de plus rendu délicat par le fait que l'énergie cinétique des électrons, les corrélations électroniques et le couplage électron-phonons sont du même ordre de grandeur, et qu'il est ainsi impossible de négliger aucun de ces trois termes. Aucun modèle unifié n'a donc encore émergé à ce jour, mais quelques indications ont pu être obtenues sur la base des travaux expérimentaux et de modèles partiels :

- la conduction implique des sauts très rapides d'électrons entre les sites

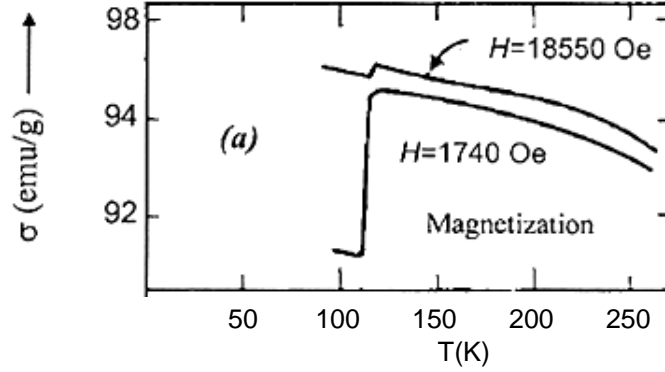


FIG. 1.7 – Transition de Verwey, effet sur les propriétés magnétiques : anomalie d'aimantation à T_V , d'après [28]. Le saut d'aimantation dépend du champ appliqué, mais n'excède jamais quelques %.

B du réseau de cations. Pour $T > T_V$, les mesures de spectroscopie RMN [51] et Mössbauer [52, 53] ne parviennent à distinguer que deux types d'ion fer, Fe^{3+} en site A et cations en site B . Les caractéristiques de ces derniers ne sont ni celles de Fe^{2+} ni celles de Fe^{3+} et sont attribuées à l'espèce " $\text{Fe}^{2.5+}$ ". La fréquence de saut est donc supérieure à la fréquence caractéristique de chacune de ces techniques, de l'ordre du GHz. Les cations en sites tétraédriques, s'il participent au transport, ne le font qu'à haute température, au delà de 750 K [54]

- le transport est thermiquement activé. On ne peut cependant pas extraire une énergie d'activation unique [55], et la coexistence d'une conduction par saut (activée) et de bandes étroites est envisageable [56, 57]
- le couplage électron-phonons est fort, ce qui suggère [58] que les porteurs sont des polarons et non des électrons. La question de savoir si ceux ci sont petits [53, 56], grands [59] ou doubles [60–62] n'est pas tranchée à ce jour. Les modèles de bipolarons sont les meilleurs pour $T < 250$ K [55], tandis que ceux basés sur de petits polarons décrivent mieux le transport à température intermédiaire ($250 < T < 600$ K).

1.2.2 Demi-métallicité de Fe_3O_4

Les particularités du transport dans Fe_3O_4 ont entraîné un énorme effort de recherche, qui a encore été renforcé par la prédiction de son caractère *demi-métallique* par des calculs de structure de bandes [9–11, 63] comme illustré à la figure 1.8 à partir des calculs de Zhang et Satpathy (ref. 11). Selon ces calculs, seuls des porteurs de spin minoritaire sont présents au niveau de Fermi. Il

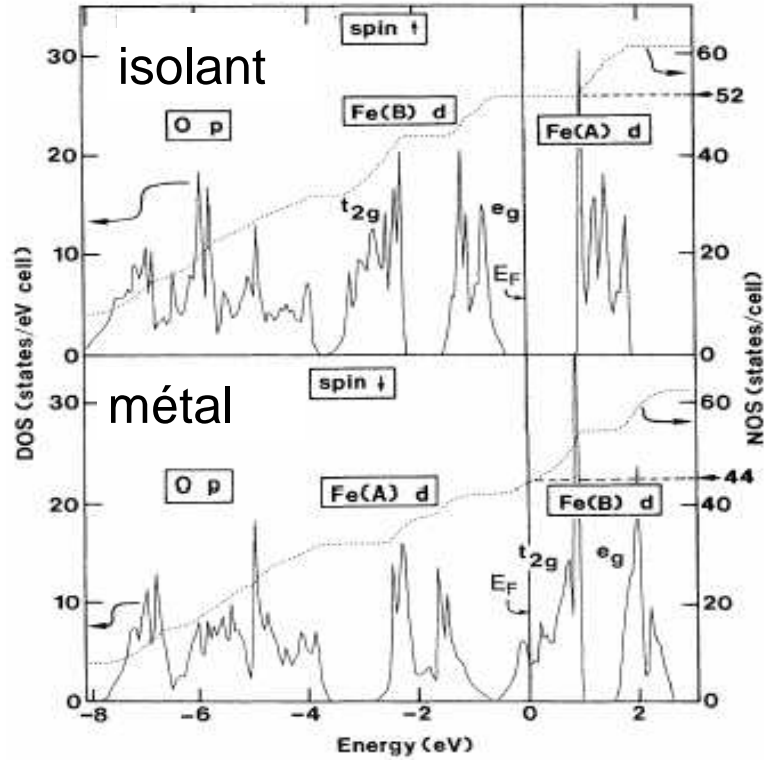


FIG. 1.8 – Structure de bande de Fe_3O_4 , d'après les calculs de la référence 11. Les seuls porteurs présent au niveau de Fermi ont un spin minoritaire.

faut cependant remarquer que ce type de simulation a du mal à prendre en compte les corrélations électroniques. Ces dernières sont introduites sous forme de paramètres *ad hoc* dans les méthodes dites LDA+U et LSDA+U. Plus généralement, il est délicat de vouloir décrire en terme de bandes un matériau où les électrons sont très localisés. Les prédictions de ce type de calculs se sont cependant révélées correctes concernant les manganites [64].

Par ailleurs, des arguments physiques simples plaident en faveur de la demi-métallicité de Fe_3O_4 , qui apparaît comme une conséquence directe du double-échange (voir 1.3.2.3) et de la levée de dégénérescence provoquée par le champ cristallin (voir 1.1.4). Cullen et Callen construisent ainsi un hamiltonien *sans spin* pour décrire les propriétés de transport [65]. Le transport se fait ainsi par saut d'électrons entre sites *B*, l'électron arrivant transformant un ion Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'électron supplémentaire se trouve alors dans un état cinq fois dégénéré. Le champ cristallin lève partiellement la dégénérescence en décomposant les orbitales *d* en un triplet t_{2g} et un doublet e_g . Cullen et Callen considèrent de plus que l'orbitale triplet se sépare encore en un doublet et un singulet, ce dernier étant l'orbitale de plus basse énergie. La

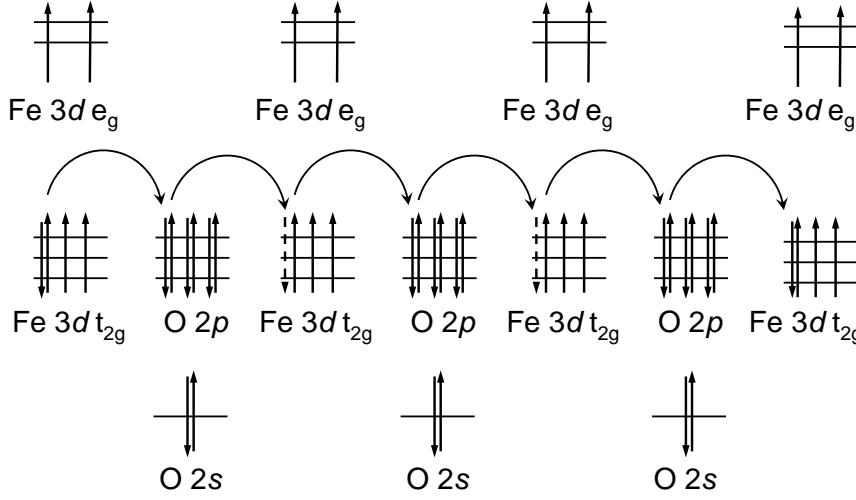


FIG. 1.9 – conduction par saut entre cations en sites B , *via* les anions oxygène et le processus de double échange. Chaque "double saut" d'un cation à l'autre conserve le spin du fait du remplissage des orbitales $2p$ des ions oxygène.

différence entre un ion Fe^{2+} et Fe^{3+} réside alors dans la double occupation ou non d'une orbitale singulet. Par ailleurs, le double échange impose que le spin de l'électron soit conservé au cours de chaque saut et entraîne un couplage ferromagnétique entre cations en sites B (voir figure 1.9). Tous les électrons assurant le transport portent alors le même spin, ce qui est la définition de la demi-métallicité.

1.3 Magnétisme

Le Fe_3O_4 est un matériau modèle, non seulement en tant que première (et longtemps seule) substance aimantée connue, mais aussi parce que ses propriétés particulières ont amené Louis Néel à forger le concept-et le vocable, dérivé de *ferrite*- de ferrimagnétisme. Celui-ci est la conséquence d'interactions magnétiques complexes, et il est nécessaire de revenir en détail sur certains concepts avant de les utiliser pour décrire l'ordre magnétique de Fe_3O_4 .

1.3.1 Modèles microscopiques

L'interprétation du magnétisme à l'aide "d'aimants élémentaires" était déjà évoquée par Ampère dès 1830, et les travaux de Weiss avaient en 1907 exploré l'effet d'interactions entre dipôles magnétiques dans le but d'expliquer

le ferromagnétisme. Le magnétisme n'est pourtant compréhensible qu'en faisant appel à des notions purement quantiques. Deux hypothèses sont souvent faites en assimilant les atomes à des dipôles magnétiques :

- on néglige le moment magnétique des noyaux
- les interactions sont dues aux seuls spin des atomes

La première hypothèse est toujours justifiée, même si des techniques spécifiques permettent de tirer beaucoup d'informations du magnétisme nucléaire. La seconde paraît surprenante au premier abord, mais provient du fait que le champ cristallin lève, au moins partiellement, la dégénérescence des niveaux électroniques (voir 1.1.4). On voit alors apparaître un moment orbital *effectif*, qui, si g est la dégénérescence du niveau considéré, vérifie :

$$g = (2L_{\text{eff}} + 1) \quad (1.2)$$

Une levée de dégénérescence complète correspond alors au *gel* du moment cinétique orbital de l'atome. Le magnétisme d'un solide est dans ce cas souvent décrit par le hamiltonien de Heisenberg :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.3)$$

où \vec{S}_i et \vec{S}_j sont des *spins classiques*, vecteurs de norme constante mais de direction non déterminée. Comme toute équation faisant intervenir des variables couplées entre elles, le hamiltonien de Heisenberg se prête peu aux calculs analytiques, et l'on a souvent recours à l'approximation de champ moyen. Celle-ci consiste à négliger les termes de fluctuation du deuxième ordre des spins. Dans le cas simple où tous les J_{ij} sont égaux et positifs, le modèle décrit le ferromagnétisme et donne pour valeur de la température de Curie [66] :

$$T_C = \frac{Jz}{4k_B} \quad (1.4)$$

où z est la coordinence des atomes magnétiques. On voit donc que J , exprimé en Kelvins, est du même ordre que T_C . Les interactions entre spins sont donc très fortes, étant donné les températures de Curie très élevées des métaux 3d ferromagnétiques (autour de 1500 K). En particulier, l'intensité des interactions dipolaires considérées par Weiss est très insuffisante, et il faut une nouvelle fois faire appel à la mécanique quantique via la notion d'*échange*.

1.3.2 Interactions d'échange

1.3.2.1 Echange Direct

C'est Heisenberg qui le premier a réalisé que le principe d'exclusion de Pauli, associé à la répulsion coulombienne, pouvait donner lieu à un fort couplage entre spins. Si l'on considère deux orbitales $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$ (par exemple centrées sur deux atomes différents d'un solide), et deux électrons, le principe d'exclusion impose que la fonction d'onde bi-électronique $|\psi\rangle$ soit symétrique ou antisymétrique, c'est à dire :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_2) \pm \varphi_i(\vec{r}_2)\varphi_j(\vec{r}_1)] \quad (1.5)$$

La valeur moyenne de l'énergie coulombienne s'écrit alors :

$$\left\langle \psi \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right| \psi \right\rangle = K \pm J \quad (1.6)$$

avec :

$$K = 2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_2) \quad (1.7)$$

$$= 2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \frac{e^2 |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (1.8)$$

$$J = 2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1)\varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_2)\varphi_j(\vec{r}_1) \quad (1.9)$$

L'équation 1.9 définit l'intégrale d'échange, ainsi nommée parce qu'elle échange les électrons 1 et 2 entre les orbitales $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_j\rangle$. Elle joue un rôle fondamental dans le magnétisme des atomes, puisque c'est elle qui génère la première règle de Hund⁴. Le magnétisme des solides n'en découle cependant pas directement, le terme n'étant jamais dominant : dans les métaux, le hamiltonien de Heisenberg, et ses électrons localisés sur des atomes du réseau, n'est pas adapté et il faut recourir à la théorie du magnétisme itinérant. D'autre part, même si dans les oxydes la représentation en terme d'électrons localisés est effectivement valide, les cations magnétiques ne sont pas en contact direct, et sont séparés par des anions non magnétiques. Au vu des expressions des orbitales atomiques, il est raisonnable d'envisager une dépendance exponentielle en $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ pour l'échange direct. Celui-ci est donc *a priori* négligeable, et une autre explication doit être fournie à l'existence d'un ordre magnétique dans la plupart des oxydes de métaux de transition. C'est le super-échange.

4. qui affirme que l'état de plus basse énergie pour les électrons d'un atome est celui de plus grand spin; les électrons cherchent donc à aligner leur spin

1.3.2.2 Super-échange

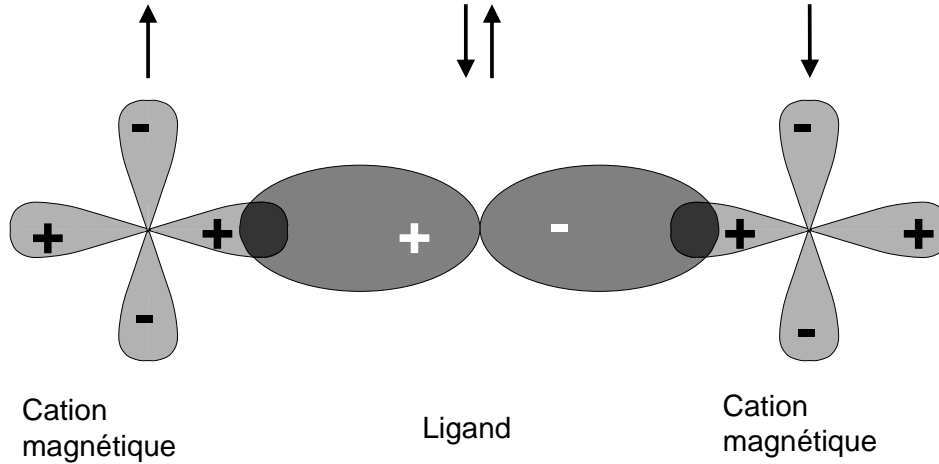


FIG. 1.10 – Le processus de super-échange, dans un cas simple. Sont représentées une orbitale p du ligand (oxygène), et une orbitale d pour chacun des cations. L'hybridation n'est possible que si l'électron d de l'anion et l'électron p du ligand sont de spin opposé, et ce pour les deux liaisons cation-ligand. Il en résulte un couplage antiferromagnétique

1.3.2.2.1 Principe général

L'idée que des anions non-magnétiques peuvent servir de médiateurs de l'interaction entre cations magnétiques est due à Kramers [67] et a été développée essentiellement par Anderson [68, 69], Goodenough [70] et Kanamori [71]. L'objectif était d'expliquer le magnétisme des oxydes isolants tels que NiO ou MnO, dans lesquels les ions magnétiques sont séparés par des distances (0.4 nm dans le cas de MnO) qui rendent négligeable l'échange direct. La figure 1.10 illustre le cas de deux cations M ayant chacun une orbitale d à moitié remplie entourant un ligand O ayant ses orbitales p doublement occupées. La liaison métal-oxygène devient partiellement covalente, et les spins des deux électrons mis en commun sont de ce fait antiparallèles. Les spins des deux électrons du ligand étant eux mêmes antiparallèles, le couplage résultant est antiferromagnétique. Prédire le signe et plus encore l'intensité du couplage est cependant bien plus complexe que cet exemple simple ne le laisse supposer.

1.3.2.2.2 Les différentes contributions

Le super-échange est basé sur une hybridation des orbitales du ligand et de celles des cations métalliques. On peut ainsi poser [69] :

$$|f_i\rangle \simeq |\psi_d(M_i^{n+})\rangle - \eta |\psi_p(O^{2-})\rangle \quad (1.10)$$

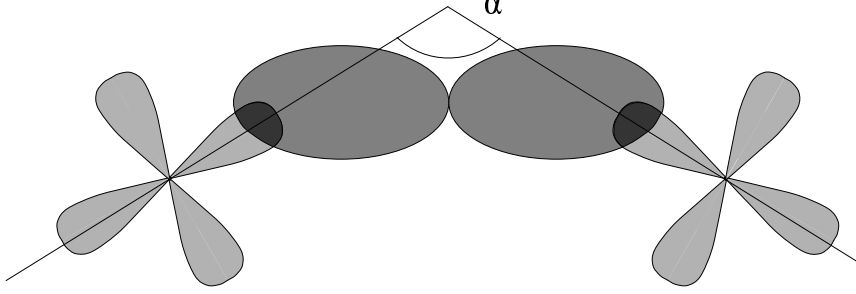


FIG. 1.11 – Géométrie de la liaison cation-ligand-cation dans le cas général

η étant le recouvrement entre l'orbitale p du ligand et l'orbitale d du cation considéré, $|\psi_d(\text{M}_i^{n+})\rangle$ une fonction d'onde d centrée sur le cation i , $|\psi_p(\text{O}^{2-})\rangle$ une fonction d'onde p du ligand et $|f_i\rangle$ la fonction de Wannier centrée sur le site i . L'angle formé par la liaison cation-ligand-cation est *a priori* quelconque, et il faudrait considérer deux intégrales de recouvrement η_1 et η_2 . On peut cependant choisir les axes des différentes orbitales de façon à symétriser le problème et ainsi avoir $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ (voir figure 1.11). On peut alors définir une intégrale de transfert effective t_{ij} :

$$t_{ij} = \langle f_i | V | f_j \rangle \simeq \eta^2 \langle \psi_p(\text{O}^{2-}) | V | \psi_p(\text{O}^{2-}) \rangle = \eta^2 T \quad (1.11)$$

Il faut alors distinguer trois cas de couplages [70] :

- **entre deux orbitales d à moitié remplies.** Anderson a alors montré [69] que le super-échange provient d'un développement en perturbation au deuxième ordre, le couplage entre les électrons étant donné par $-2|t_{ij}|^2/U$, où U est la répulsion coulombienne *intrasite*. Ce couplage est toujours antiferromagnétique.
- **entre une orbitale d à moitié remplie et une orbitale vide.** Le processus de transfert décrit par t_{ij} est *a priori* indépendant du spin, sauf dans le cas où l'atome j possède des électrons non appariés sur d'autres orbitales d , pas tout à fait orthogonales avec l'orbitale vide considérée. Dans ce cas l'échange direct *intra*-atomique J_{at} , décrit au paragraphe 1.3.2.1, rentre en jeu en générant un couplage *ferromagnétique* du troisième ordre $+2|t_{ij}|^2 J_{\text{at}}/U^2$
- **entre une orbitale d à moitié remplie et une orbitale doublement occupée.** Cette situation est en fait analogue à la précédente si l'on remplace les électrons par des trous, et conduit donc au même couplage.

Ces trois situations constituent le super-échange proprement dit [72], qui peut s'écrire mathématiquement [69] sous la forme $-J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, similaire à l'ex-

pression obtenue pour l'échange direct. Le couplage résultant de la première situation est nettement dominant par rapport aux deux autres, l'énergie coulombienne U étant très supérieure à l'échange intra-atomique J_{at} . Dans tous les cas, l'intensité du super-échange varie comme $|t_{ij}|^2$ et donc comme η^4 . Cependant, le super-échange ne décrit pas totalement le couplage magnétique entre cations. En effet, il faut encore considérer l'échange direct du paragraphe 1.3.2.1, et l'échange indirect tel que défini par Anderson, donné par

$$J_{\text{ind}} = 2 \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_l^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_l(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \quad (1.12)$$

où $|\varphi_l\rangle$ est une fonction d'onde du ligand. Cet effet est faible mais décroît proportionnellement à η^3 , et peut donc, dans le cas de cations éloignés, dominer le super-échange qui décroît comme η^4 .

1.3.2.2.3 Règles de Goodenough-Kanamori

Même en négligeant les termes d'échange direct et indirect, déterminer la valeur et même simplement le signe du couplage magnétique entre deux cations est très complexe, pour deux raisons :

- il faut considérer toutes les orbitales, des cations *et* du ligand, en distinguant de plus les différentes symétries (t_{2g} et e_g pour les orbitales d des cations, $p\sigma$ et $p\pi$ pour le ligand).
- le super-échange dépend fortement de l'angle cation-ligand-cation.

Deux situations seulement ont pu être traitées complètement, seulement de façon qualitative d'ailleurs; dans le cas où les cations et le ligand sont alignés, Goodenough donne [70] le signe et l'ordre de grandeur (faible, moyen ou fort) du super-échange pour toutes les combinaisons obtenues à partir des 13 possibilités de répartir des électrons sur les orbitales t_{2g} et e_g . Le cas où l'angle cation-ligand-cation est droit a également été traité en détail [71]. À partir de ces deux cas particuliers importants ont été énoncées des règles semi-empiriques, dites de Goodenough-Kanamori :

1. deux cations dont les lobes d'orbitales magnétiques pointent l'un vers l'autre, de tel sorte que le recouvrement est assez important, sont couplés antiferromagnétiquement
2. lorsque les orbitales sont en contact mais que l'intégrale de recouvrement est faible (en particulier lorsqu'elle est nulle par symétrie), le couplage est ferromagnétique

Anderson remarque qu'en plus de ces considérations de symétrie, la nature chimique des cations entre en compte : les ions trivalents ont tendance

à former des liaisons plus covalentes que les ions divalents, donc à manifester une intégrale de transfert t_{ij} plus élevée et finalement un plus fort super-échange. La liaison $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ à 180° occupe une place particulière, puisque Fe^{3+} est le seul ion à combiner ce caractère trivalent avec des orbitales d de symétrie σ , qui ont un large recouvrement avec les orbitales s et $p\sigma$ du ligand.

L'application de ces règles n'est cependant pas évidente pour les situations peu symétriques, où l'angle est quelconque. C'est par exemple le cas du réseau spinelle, où l'angle $[\text{Fe}]_{\text{octa}}\text{-O-(Fe)}_{\text{tetra}}$ est de 125° environ. Mais avant d'évoquer les valeurs du super-échange particulier à Fe_3O_4 , il faut encore évoquer un dernier type d'interaction magnétique, propre aux composés à valence mixte : le double échange.

1.3.2.3 Double échange

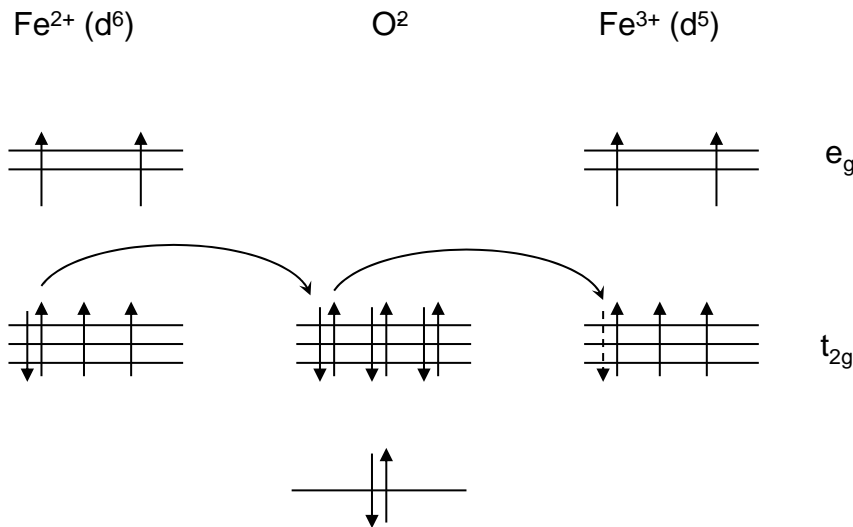


FIG. 1.12 – Principe du double échange. Deux électrons changent d'orbitale simultanément : l'un passe du cation Fe^{2+} au ligand O^{2-} , l'autre de O^{2-} au cation Fe^{3+} . Le fait que les orbitales de l'oxygène soient pleines interdit le processus si les deux électrons n'ont pas le même spin, et impose donc la nature ferromagnétique du couplage.

Si le super-échange suffit à décrire les interactions magnétiques dans les oxydes *isolants*, il n'en est pas de même pour les oxydes conducteurs à valence mixte tels que Fe_3O_4 . Il faut alors recourir au mécanisme du double échange, introduit par Zener pour décrire le comportement des manganites $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ou Ba) [73]. Il s'agissait pour lui d'expliquer la corrélation entre propriétés magnétiques et électriques des manganites : alors

que les matériaux purs, à valence entière ($x = 0$ ou 1) sont des isolants non magnétiques, les composés dopés sont ferromagnétiques et conducteurs, les maxima de conductivité et d'aimantation correspondant tous les deux à la gamme $0.2 < x < 0.4$. Le principe du double échange est décrit à la figure 1.12 : il consiste en deux transferts simultanés d'électrons, d'où son nom. Les orbitales du ligand étant toutes pleines, l'électron arrivant sur le ligand doit avoir le même spin que l'électron qui, en quittant le ligand, rend disponible une orbitale et une seule. La nature du couplage dépend alors de la structure électronique des cations impliqués, et plus précisément de la dernière orbitale occupée du cation de départ et de la première orbitale vide du cation d'arrivée. Anderson et Hasegawa ont analysé [74] le double échange dans le cas simple de deux cations de spin S séparé par un ligand O. Il y a 4 états à considérer selon que l'électron est sur le cation 1 ou 2, avec son spin parallèle ou antiparallèle avec celui des électrons de "cœur" de l'ion⁵. Le hamiltonien s'écrit dans ces conditions :

$$\begin{matrix} 1, // \\ 1, \text{anti} // \\ 2, // \\ 2, \text{anti} // \end{matrix} H = \begin{pmatrix} -J_{\text{at}}S & 0 & t \cos \frac{\theta}{2} & t \sin \frac{\theta}{2} \\ 0 & J_{\text{at}}(S+1) & -t \sin \frac{\theta}{2} & t \cos \frac{\theta}{2} \\ t \cos \frac{\theta}{2} & -t \sin \frac{\theta}{2} & -J_{\text{at}}S & 0 \\ t \sin \frac{\theta}{2} & t \cos \frac{\theta}{2} & 0 & J_{\text{at}}(S+1) \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

θ étant l'angle entre les spins des cations et J_{at} l'échange intra-atomique et t l'intégrale de transfert qui vaut ici [73] :

$$t = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \psi_{d,1}^*(\vec{r}_1) \psi_p^*(\vec{r}_2) H \psi_p(\vec{r}_1) \psi_{d,2}(\vec{r}_2) \quad (1.14)$$

$\psi_{d,i}$ étant une fonction d'onde d centrée sur le cation i et ψ_p une orbitale p du ligand. Dans le cas où $J_{\text{at}}S \gg t$, le plus bas niveau d'énergie est donné [72,74] par :

$$E = J_{\text{at}}S - t \cos \frac{\theta}{2} \quad (1.15)$$

La situation $\theta = 0$, c'est à dire l'alignement ferromagnétique, est alors favorisée. Il faut toutefois noter que le double échange ne peut pas être assimilé aux formes d'échange "classiques" pour deux raisons fondamentales [74] :

- il est linéaire en spin, et non quadratique
- il fait intervenir l'angle $\theta/2$, et non θ

5. ceci est possible pour les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} des manganites, de configuration d^3 et d^4 . comme le suggère la figure 1.12, la situation est différente pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , l'électron mobile ayant forcément son spin antiparallèle à celui des ions. Dans ce cas, H se réduit à une matrice 2×2 issue de 1.13

Il est donc impossible d'écrire le double échange sous la forme $-J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ et de l'intégrer dans le hamiltonien de Heisenberg.

L'ordre magnétique d'un oxyde à valence mixte est ainsi déterminé par la combinaison du double et du super-échange. Il est à noter que les ordres magnétiques générés peuvent être exotiques. Ainsi de Gennes a pu montrer [75] que dans les matériaux où les cations magnétiques forment des plans séparés par des plans d'oxygène, la compétition entre double et super-échange entraîne l'instabilité de l'ordre ferri- et antiferromagnétique et favorise l'apparition de phase cantées qui permettent d'expliquer l'absence de saturation et les spectres de diffraction de neutrons particuliers des manganites.

1.3.3 Couplages magnétiques dans Fe_3O_4

Le Fe_3O_4 est à l'origine de la description du ferrimagnétisme par Néel [76], même si celui-ci dans son article original ne donne pas l'origine microscopique des couplages qui apparaissent. Il y développe cependant une théorie complète de champ moyen à partir du hamiltonien de Heisenberg, en s'intéressant au cas de deux sous-réseaux peuplés d'un nombre différent d'ions. La structure magnétique du Fe_3O_4 est cependant déjà donnée dans cet article, à savoir un couplage antiferromagnétique entre sites A , entre sites A et B , et un faible couplage ferromagnétique entre sites B . Les déterminations des coefficients d'échange dans Fe_3O_4 publiées dans la littérature sont données dans le tableau 1.1.

| Référence | méthode | J_{AA} | J_{AB} | J_{BB} |
|-----------|-------------------------|----------|-----------|-------------|
| 76 | $1/\chi(T)$ | -17.7 | -23.4 | +0.5 |
| 77 | neutrons | 0 | -19.5 | +5.7 |
| 78 | $1/\chi(T)$ et $M_S(T)$ | -21 | -23.8 -28 | +48.4 -13.2 |
| 79 | neutrons | -18.1 | -27.6 | +3.0 |
| 53 | Mössbauer | -11 | -22 | +3 |
| | " | -11 | -23 | - |
| 80 | <i>ab initio</i> | -2.1 | -24 | +7.0 |

TAB. 1.1 – Couplages dans Fe_3O_4 , exprimés en degrés Kelvin selon l'usage. La référence 78 distingue deux sous-réseaux de sites B , selon qu'ils sont occupés par des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} , et la référence 53 propose deux ajustements, le second en ne traitant pas le double échange comme un terme de Heisenberg.

La détermination des coefficients n'est jamais directe, et repose le plus souvent sur l'ajustement, dans le cadre de l'approximation de champ moyen, des paramètres à partir des données expérimentales. Deux hypothèses mé-

ritent d'être discutées :

- Néel considère seulement deux sous-réseaux, sans différencier les sites B selon l'ion qui les occupe, Fe^{2+} ou Fe^{3+} et définit ainsi J_{AB} et J_{BB} comme des interactions d'échange *moyennes*.
- l'interaction entre sites B est traitée comme de l'échange "classique", alors que le double échange ne peut pas, on l'a vu, se mettre sous la forme $-J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

La première hypothèse est justifiée par des mesures ultérieures, de spectroscopie Mössbauer en particulier, qui montrent qu'au dessus de T_V , les sites B sont occupés par une espèce chimique unique, qui ne correspond ni à Fe^{2+} ni à Fe^{3+} et est donc désignée par $\text{Fe}^{2.5+}$ [53]. Ceci donne une borne inférieure pour la fréquence de saut des électrons entre sites B , de l'ordre de la nanoseconde [81]. Certains auteurs rapportent cependant que l'utilisation de deux sous-réseaux, et donc de trois intégrales d'échange, ne permet pas de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux avec un ensemble unique de paramètres [78]. Les résultats rapportés avec trois sous-réseaux (donc cinq paramètres d'échange) sont plus satisfaisants.

De Grave *et al.* rapportent [53] que les ajustements de spectres Mössbauer incluant un échange "classique" entre sites B ne sont pas bons, ce qui invalide la seconde hypothèse. On peut cependant remarquer que les ajustements obtenus en traitant à part le double échange, bien meilleurs, conduisent à des valeurs de J_{AA} et J_{AB} très proches de celles obtenues avec trois intégrales d'échange.

Malgré la dispersion dans les valeurs rapportées, on peut dégager les résultats suivants :

- fort couplage antiferromagnétique entre sites A et B , dû au super-échange
- couplage antiferromagnétique entre sites A , plus faible que le précédent
- faible couplage ferromagnétique entre sites B , même si le formalisme de Heisenberg n'est pas adapté à le décrire.

1.3.4 Aimantation à saturation, anisotropies, coercivité

L'ordre dans Fe_3O_4 est donc ferrimagnétique, comme représenté à la figure 1.13. En ne considérant que les moments de spin des ions fer, on s'attend à un moment à saturation de $4 \mu_B$ par formule unité de Fe_3O_4 , proche des $4.1 \mu_B$ mesurés expérimentalement pour des échantillons massifs. L'écart provient probablement du moment cinétique orbital des ions [76], bien qu'une contribution des ions oxygène ait été récemment suggérée [82].

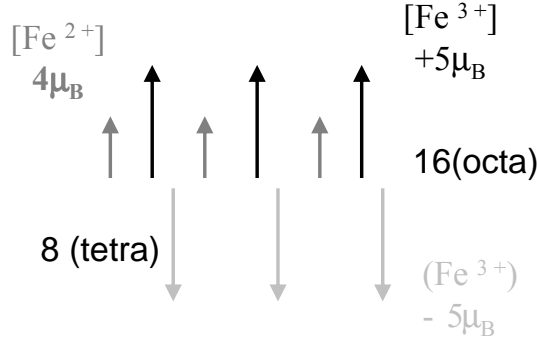


FIG. 1.13 – Ordre magnétique dans Fe_3O_4 , en supposant que l'on puisse distinguer Fe^{2+} et Fe^{3+} en site octaédrique.

L'axe de facile aimantation de Fe_3O_4 est $[111]$ au dessus de T_V , avec une constante d'anisotropie $K_1 = -1.1 \times 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ à température ambiante [79]. En dessous de T_V , l'axe facile devient $[100]$, sans qu'il soit clairement compris si ce changement d'anisotropie est une manifestation supplémentaire de la transition de Verwey ou doit être considéré comme un phénomène distinct [53]. Le Fe_3O_4 passe quoi qu'il en soit par un état d'anisotropie nulle lorsque l'on fait diminuer la température au dessous de T_V .

La coercivité de Fe_3O_4 dépend bien sûr fortement de la nature des échantillons considérés (poly- ou monocristallins) et des défauts qu'ils contiennent. La littérature est cependant arrivée à un consensus autour de la valeur de 310 Oe [83] concernant le champ coercitif de Fe_3O_4 à température ambiante, lorsque le champ extérieur est appliqué suivant une direction facile.

Chapitre 2

Elaboration et propriétés magnétiques de films minces de Fe_3O_4

Ce chapitre possède un double objectif :

- décrire les conditions d'élaboration des films de Fe_3O_4
- exposer les propriétés physiques du Fe_3O_4 en couche mince pertinentes pour l'élaboration de jonctions tunnel magnétiques

2.1 Croissance de films de Fe_3O_4 : état de l'art

La littérature portant sur la croissance de films de Fe_3O_4 (et plus généralement d'oxydes de fer) est bien trop abondante pour qu'il soit possible d'en donner ici un aperçu autre que partiel. Les motivations, tant fondamentales qu'appliquées, pour étudier les surfaces et couches minces de magnétite sont en effet multiples. La première impulsion est ainsi venue de la géologie, et de son besoin de surfaces modèles de Fe_3O_4 , impossibles ou en tout cas extrêmement difficiles à obtenir à l'aide de monocristaux naturels tant ces derniers contiennent de défauts et d'impuretés¹. Une autre impulsion pour l'étude de films de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est venue de l'utilisation de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pour l'enregistrement magnétique. Enfin la prédiction du caractère demi-métallique de Fe_3O_4 (voir 1.2.2 page 17) et donc son intérêt potentiel pour l'électronique de spin a encore augmenté le nombre de groupes qui se sont intéressés à la croissance de films de Fe_3O_4 . Ces quelques lignes ne sauraient donc être exhaustives, et le lecteur est invité à se référer aux thèses

1. c'était ainsi l'objectif prioritaire lors du développement de la MBE au laboratoire, même si la perspective est aujourd'hui très différente, comme en témoigne cette thèse!

d'E. Guiot [84], P. Seneor [85], W. Eerenstein [86] et C. Gatel [87], ainsi qu'à l'article de revue de S. Chambers [88] pour plus de détails.

2.1.1 Oxydation du fer

Il est possible d'obtenir du Fe_3O_4 en oxydant la surface d'un monocristal de fer. Leibbrandt *et al.* ont pu montrer dans une étude très détaillée [89] que le processus suivait la théorie de Fromhold et Cook [90], qui est basée sur l'existence de courants couplés d'électrons et de cations, la somme des courants étant nulle. La référence 89 distingue alors deux régimes de température :

- $T \leq 150$ °C : les électrons passent par effet tunnel à travers la couche d'oxyde. L'épaisseur d'oxyde qu'il est possible de faire croître est alors limitée par la décroissance très rapide de la conductance tunnel, et l'oxydation s'arrête dès que la couche oxydée atteint 2 nm d'épaisseur, quelle que soit la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte.
- $T \geq 150$ °C : l'émission thermoïonique devient possible, il n'y a plus alors d'épaisseur limite d'oxyde, la vitesse de croissance étant limitée par la pression partielle d'oxygène et/ou le flux de cations.

Des couches minces de Fe_3O_4 (111) peuvent être obtenues par cette technique en oxydant du fer (110), éventuellement lui-même déposé en couche mince [91–93].

2.1.2 Croissance de couches minces : les différents substrats

2.1.2.1 Substrats métalliques

La plupart des oxydes de fer sont isolants, et ne peuvent donc pas être étudiés par les méthodes de physique des surfaces faisant intervenir des électrons (diffractions RHEED et LEED, spectroscopies Auger et XPS, microscopie à effet tunnel...), à moins d'être déposés sur des substrats métalliques. Cette restriction ne concerne pas le Fe_3O_4 , qui est conducteur, du moins à température ambiante, mais la croissance de Fe_3O_4 sur métal a néanmoins fait l'objet de nombreuses études. Par ailleurs, certaines contraintes du magnéto-transport ([94]) font qu'il peut être intéressant de déposer Fe_3O_4 sur une sous couche métallique, dont la conductivité est bien supérieure à celle de Fe_3O_4 . La qualité structurale de ces couches épitaxiées les rend assimilables à un substrat métallique.

D'une manière générale, la croissance d'oxyde sur métal requiert un substrat très peu oxydable, afin d'obtenir une interface abrupte. Les substrats

de métaux nobles sont donc favorisés, le substrat de choix pour la croissance de Fe_3O_4 étant le platine (malgré son fort désaccord de paramètre de maille de 7.2 %) même si l'épitaxie de Fe_3O_4 sur Cu (001) [95], Ag(111) [96] et Au (111) [97] a été rapportée. Une des études les plus complètes est celle de Weiss *et al.* [98–100], qui se sont focalisés sur les premiers stades de la croissance de Fe_3O_4 sur Pt (111), celle-ci étant réalisée par dépôt de monocouches de Fe puis oxydation, le tout répété autant que nécessaire. Les toutes premières couches déposées ont une structure proche du FeO (111), avant de devenir Fe_3O_4 (111). Les films obtenus par cette méthode sont bien adaptés aux études de physique des surfaces [101], mais le caractère fastidieux de la méthode la rend inadaptée à l'élaboration de films dont l'épaisseur dépasserait la dizaine de monocouches. Les monocristaux de platine sont par ailleurs bien plus onéreux que les substrats d'oxydes².

2.1.2.2 MgO

Un très grand nombre d'études ont été conduites en utilisant pour substrat MgO (001)³. Celui-ci apparaît bien adapté à la croissance de Fe_3O_4 étant donné le faible désaccord paramétrique (0.1 %). Le Fe_3O_4 (001) ainsi déposé par MBE dans le groupe de T. Hibma adopte une reconstruction de surface ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R 45° [102] et comporte de nombreuses parois d'antiphase (voir chapitre suivant) qui manifestent un comportement diffusif [103] et entraînent un comportement magnétique anormal [104]. D'autres études insistent au contraire sur l'absence de parois d'antiphase [105] et la ressemblance des films avec le Fe_3O_4 massif en terme de propriétés physiques, les différences pouvant être attribuées à la méthode de croissance. Pour une température de dépôt supérieure à 700 K, il y a diffusion de magnésium dans le Fe_3O_4 , et formation de $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [88, 102]. Par ailleurs, la surface (001) de Fe_3O_4 n'est sans doute pas la mieux adaptée pour intégration dans une jonction tunnel magnétique, puisqu'elle est non compensée et porte donc une aimantation de surface, ce qui pourrait avoir pour effet de favoriser les reconstructions et donc de réduire la polarisation en spin à l'interface avec une barrière tunnel [106].

2.1.2.3 Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Le saphir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est l'autre substrat isolant de choix pour la croissance de magnétite. Le Fe_3O_4 (111) s'épitaxie en effet très bien sur la surface (0001)

2. il y a un facteur 20 entre le coût d'un monocristal de platine et celui d'un substrat d'alumine de très bonne qualité ...

3. quelques études utilisent aussi MgO (110), sur lequel croît Fe_3O_4 (110)

de l'alumine α , malgré le désaccord très important entre les paramètres de maille (le réseau d'oxygène de Fe_3O_4 est 8 % plus grand que celui d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Il a cependant été rapporté une instabilité intrinsèque de la croissance de Fe_3O_4 sur alumine, menant à la coexistence de Fe_3O_4 et de FeO dans le film déposé [107]. Le désaccord de paramètre de maille peut également être accommodé *via* l'existence de domaines en rotation les uns par rapport aux autres [108]. L'alumine offre cependant des avantages par rapport au MgO , entre autre par l'absence de diffusion d'aluminium et l'orientation (111) du Fe_3O_4 qu'il est possible d'y épitaxier, les moments magnétiques de la surface (111) étant compensés.

2.1.2.4 Autres substrats

De nombreux autres substrats ou couches tampon ont été utilisés pour la croissance de Fe_3O_4 . C'est ainsi le cas du SrTiO_3 [105], qui peut de plus être utilisé comme barrière tunnel, avec un certain succès [109]. Un autre exemple important est l'utilisation de MgAl_2O_4 [86, 105], dans le but (non atteint) de s'affranchir des parois d'antiphase en utilisant un substrat de structure spinelle. La croissance de Fe_3O_4 sur silicium est également possible [110]

2.1.3 Méthodes de croissance

2.1.3.1 Ablation laser pulsée

De nombreuses études rapportent la croissance de Fe_3O_4 par ablation laser pulsée (acronyme anglais PLD). La méthode consiste à envoyer sur une cible de brèves impulsions laser afin de sublimer une partie de la cible. Outre la fréquence et la puissance du laser, l'expérimentateur peut contrôler les différentes pressions partielles dans l'enceinte. Cette méthode a fait ses preuves dans la croissance d'oxydes, en particulier pour les manganites [7, 111]. Les résultats obtenus pour la croissance de Fe_3O_4 sont variables mais les couches déposées sur des substrats d'oxydes à une température supérieure à 350°C sont d'excellente qualité [105].

2.1.3.2 Pulvérisation cathodique

Bien que ce ne soit pas son utilisation habituelle, la pulvérisation cathodique permet de réaliser la croissance épitaxiale de couches minces. Le dépôt de films de Fe_3O_4 est ainsi possible en utilisant une cible de Fe_2O_3 , pour compenser la déperdition en oxygène inhérente à cette méthode de croissance. La croissance a lieu à relativement haute température (de 200 à 500°C); les

vitesses de dépôt peuvent être élevées (jusqu'à 12 nm/min [83]) mais également se situer dans une gamme inhabituelle pour la pulvérisation cathodique, qui est plutôt celle de la MBE (1 nm/min [85] voire 0.6 nm/min [87]). Les films obtenus sont monocristallins, très lisses, et stœchiométriques. Les processus industriels interdisant les chauffages excessifs, quelques groupes se sont intéressés à la croissance de Fe_3O_4 à température ambiante, avec des succès variables [112,113] : les films obtenus peuvent contenir une phase parasite de Fe_2O_3 .

2.1.3.3 Epitaxie par jets moléculaires

Les paramètres contrôlés par l'utilisateur d'un bâti d'épitaxie par jets moléculaires (acronyme anglais MBE) sont les grandeurs "naturelles" de la croissance, (flux des différentes espèces, température de croissance). En ce sens, cette technique apparaît particulièrement bien adaptée aux élaborations délicates. De très nombreux groupes utilisent donc cette méthode pour élaborer leurs films. Les vitesses de croissance varient dans une très large gamme (de 0.2 nm/min [86] à 5 nm/min [108]) et peuvent donc être comparables à celles utilisées par les deux méthodes précédentes. Les pressions de travail sont par contre significativement plus faibles, 10^{-6} mbar au plus, ce qui permet l'utilisation de RHEED en temps réel. L'agent oxydant peut être NO_2 [102], de l'oxygène moléculaire O_2 [103] ou de l'oxygène atomique [108]. Les couches obtenues sont d'excellente qualité, et sont très bien caractérisées. Cependant, les lourdeurs inhérentes à la MBE imposent une "productivité" bien plus faible que pour les autres méthodes.

2.1.4 Connaissances acquises au laboratoire

La croissance d'oxyde de fer n'a pas commencé avec cette thèse, et avait même déjà une histoire assez longue au laboratoire. L'intérêt pour les oxydes de fer s'est d'abord manifesté par la thèse de Maud Pollak, qui portait sur l'étude de l'hématite *naturelle*. Il est rapidement apparu que les échantillons fournis par la nature posaient problème pour les études spectroscopiques, de part le grand nombre d'impuretés qu'ils contiennent, la liste et les proportions de ces contaminants étant de plus variable selon les échantillons. La thèse d'Eric Guiot [84] a donc consisté à mettre au point un bâti d'épitaxie par jets moléculaires permettant de fabriquer des couches minces *artificielles* d'oxydes de fer épitaxiées sur saphir, et ainsi de disposer d'étalons fiables. Ce travail a en particulier permis d'obtenir les conditions de croissance conduisant aux différentes phases d'oxyde de fer, d'étudier leur structure par RHEED et LEED, et de réaliser des études d'absorption X sur $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et

Fe_3O_4 . En l'absence des appareils expérimentaux requis, les études concernant les propriétés magnétiques des couches minces n'ont pu se faire que par le biais de collaborations ponctuelles, et n'ont donc pas pu dépasser un stade relativement préliminaire (aucune mesure de transport n'avait pu être effectuée).

Un changement important a pris place à l'issue de la thèse d'Eric Guiot quant à la source d'oxygène utilisée : la source artisanale fonctionnant en courant continu utilisée jusqu'alors a été remplacée par une source commerciale fonctionnant en radiofréquence. Ceci a permis d'obtenir un pouvoir oxydant bien supérieur, et a surtout grandement augmenté la reproductibilité des mesures par un gain sensible en terme de fiabilité : alors que la cavité en quartz de la source continue devait être remplacée tous les six mois environ, celle de la source RF a une durée de vie de l'ordre de celle d'une thèse... La mise au point des nouvelles conditions de croissance, et la caractérisation des échantillons ainsi obtenus, ont constitué le travail post-doctoral de Jean-Baptiste Moussy. Les propriétés magnétiques des échantillons ont également été (très partiellement) dévoilées au cours du stage de fin d'étude de l'auteur de ces lignes. Cependant, l'étude *systématique* des caractéristiques physiques des couches minces de Fe_3O_4 n'est réellement devenue possible qu'avec l'acquisition par le laboratoire des appareils de mesure appropriés. C'est ce travail que le présent chapitre et les deux suivants vont maintenant rapporter.

2.2 Elaboration de films de Fe_3O_4

2.2.1 Procédure de dépôt

2.2.1.1 Préparation du substrat

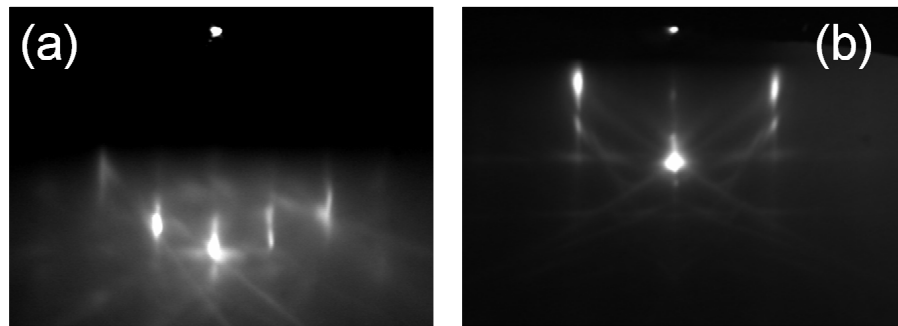


FIG. 2.1 – Cliché RHEED obtenu sur une surface propre d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, perpendiculairement aux directions cristallines (a) : $[10\bar{1}0]$ et (b) : $[1\bar{1}00]$ (voir figure 2.2)

Un seul type de substrat a été utilisé au cours de ce travail de thèse, à savoir des monocristaux d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) commerciaux fournis par la société RSA le Rubis. Chaque substrat se présente sous la forme d'un parallépipède rectangle de $12 \times 8 \times 0,3$ mm et est poli sur une seule face pour atteindre la qualité dite "épitaxie". La rugosité nominale des substrats est extrêmement faible : des mesures d'AFM réalisées au laboratoire⁴ ont montré qu'aucune marche n'était visible sur la plupart des images d'un μm^2 . Les substrats, achetés par lot de 30 à 50, sont stockés à l'air. Il est de ce fait indispensable de nettoyer la surface avant dépôt. Ce nettoyage se fait en deux temps :

1. **nettoyage chimique**: avant d'être monté sur le porte échantillon et inséré dans l'ensemble ultravide où a lieu la croissance, le substrat est plongé 2 minutes dans une solution acqueeuse contenant 1% d'ammoniaque (NH_3) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), rincé abondamment à l'eau déionisée et séché à l'azote.
2. **nettoyage plasma**: juste avant le dépôt, et alors que le substrat est déjà en position et porté à la température de croissance, un second nettoyage est effectué à l'aide de la source à oxygène, dans des conditions d'oxydation *modérées* (puissance plasma de 300 W, pression d'oxygène de 0,1 Torr dans la cavité RF).

La propreté de la surface peut être vérifiée par spectroscopie Auger. On observe alors l'absence de tout pic significatif attribuable au carbone. Une autre preuve de l'efficacité du nettoyage est fournie par les clichés RHEED réalisés avant dépôt, bien définis et montrant de nombreuses lignes de Kikuchi lorsque la surface est propre (voir figure 2.1), diffus si elle est toujours polluée.

2.2.1.2 Dépôt

Une fois le substrat nettoyé, le dépôt peut commencer. Après ouverture du cache obturant la cellule de Knudsen servant à évaporer le fer, l'échantillon est maintenu pendant quelques minutes en dehors des faisceaux d'atomes, afin de s'affranchir du régime transitoire du flux de fer. Une fois ce dernier stabilisé, le substrat est amené dans les flux d'atomes, et la croissance commence. Le flux de fer, mesuré à l'aide d'une balance à quartz située dans la chambre de croissance, correspond au dépôt de 0,09 nm par minute, ce qui correspond à une vitesse de dépôt de 0,18 nm de Fe_3O_4 par minute. Tous les dépôts de cette thèse ont été réalisés dans les mêmes conditions de chauffage (puissance délivrée par le four); la température mesurée par le thermocouple situé au plus près de l'échantillon est de l'ordre de 750 °C, la température effective

4. en collaboration avec L. Phan Vam du SPCSI

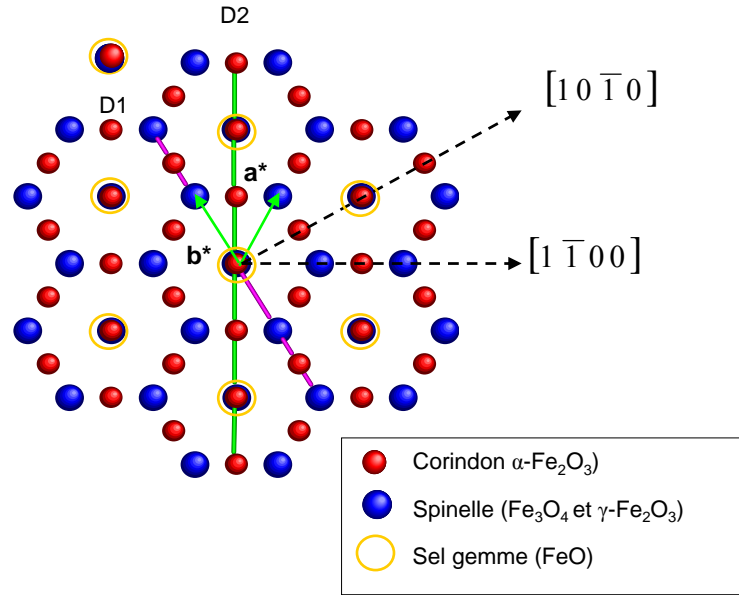


FIG. 2.2 – Réseaux réciproques de surface des différents oxydes de fer épitaxiés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) : hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (0001) (structure corindon), Fe_3O_4 (111) et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (111) (spinel), FeO (111) (sel gemme). Le trait mauve (resp. vert clair) indique la direction $[10\bar{1}0]$ (resp. $[1\bar{1}00]$) de l'espace réciproque désignée dans toute la suite par D1 (resp. D2). Les indices entre crochets se réfèrent aux directions de l'espace réel du substrat d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)

du substrat étant évaluée à 450 °C, du fait des très importants gradients de température entre le thermocouple et l'échantillon.

La faible pression de dépôt ($P < 10^{-7}$ mbar) permet d'utiliser le dispositif RHEED pendant tout le processus de croissance, et ainsi de disposer d'un outil de diagnostic, sinon en temps réel, du moins *dynamique*. La quasi totalité des dépôts (à l'exception de ceux destinés à des mesures de l'évolution du paramètre de maille pour lequel l'échantillon devait rester fixe) a en effet été réalisée en mettant en rotation le porte-échantillon afin d'homogénéiser les flux incidents, les faisceaux n'étant pas normaux à la surface de l'échantillon. Les clichés RHEED n'ont pu être réalisés qu'en arrêtant momentanément la rotation. Toutefois, au vu de la vitesse de croissance, et donc du temps de réaction de la croissance à une modification des paramètres expérimentaux (plusieurs minutes), ce mode de contrôle s'est montré pleinement satisfaisant, et on peut parler de quasi-temps réel.

Les réseaux réciproques de surface des différents oxydes de fer sont représentés à la figure 2.2, ainsi que les deux directions d'observation D1 et D2. Les clichés RHEED initialement obtenus correspondent au réseau corindon

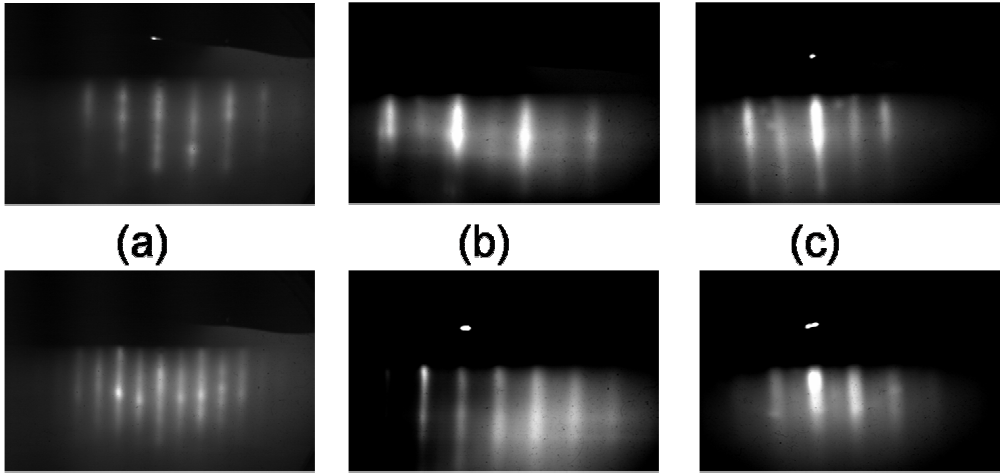


FIG. 2.3 – Clichés RHEED suivant les deux directions cristallines D1 (en haut) et D2 (en bas) (voir figure 2.2) au cours de la croissance. (a) phase spinelle, correspondant à Fe_3O_4 . (b) phase sel gemme (FeO); les tiges intermédiaires de la phase spinelle s'estompent suivant D2, et très peu de tiges sont intenses suivant D1. (c) phase corindon ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): les tiges intermédiaires s'estompent suivant D2, des points apparaissent suivant D1, alignés selon les tiges de la phase corindon.

du substrat d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), mais au bout de quelques minutes on voit apparaître entre les tiges (1,1) de celui-ci des tiges indexées $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ caractéristiques du réseau spinelle, qu'il s'agit de maintenir pendant tous le processus afin d'obtenir un film de Fe_3O_4 . La figure 2.3 montre les différents types de clichés obtenus selon que la phase déposée est du type spinelle, ou bien dérive vers $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou FeO . Trois paramètres permettent en théorie de contrôler la croissance : température du substrat (*via* la puissance délivrée par le four), flux de fer (*via* la puissance de chauffage de la cellule de Knudsen), flux d'oxygène (*via* la pression d'oxygène dans la cavité RF). Les deux premières grandeurs ne peuvent être modifiées qu'à l'issue de régimes transitoires assez longs, et le contrôle s'effectue en pratique en modifiant la pression d'oxygène dans la cavité RF, le temps de réponse étant de l'ordre de quelques secondes. La croissance de films de Fe_3O_4 débute dans un premier temps par 5 minutes de dépôt dans les conditions optimales pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, puis le flux d'oxygène est diminué vers la valeur qui permet de stabiliser Fe_3O_4 .

2.2.1.3 Caractérisation *a posteriori*

Comme évoqué à la figure 2.2, le RHEED, comme toute méthode structurale, ne permet pas de déterminer à lui seul l'oxyde de fer déposé : Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont en effet des structures très proches, impossible à distinguer en

pratique puisque le désaccord paramétrique n'est que de 1 % entre les deux phases [84]. L'ambiguïté peut par contre être facilement levée en recourant à une méthode possédant une sensibilité chimique, rôle dévolu dans notre cas à l'XPS *in situ*. La figure 2.4 (a) montre les spectres de référence obtenus avec le dispositif du laboratoire sur des monocristaux synthétiques de Fe_3O_4 , FeO et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les deux valences possibles du fer entraînent l'apparition de deux satellites multiélectroniques (voir A.3.1.1.2 page 211) à des énergies de liaison différentes. Les spectres obtenus pour des films élaborés au laboratoire sont identiques à ceux des monocristaux de référence, pourvu que les conditions d'oxydation durant le dépôt soient dans une bande assez étroite⁵. L'XPS étant une technique de surface, rien n'indique en toute rigueur que le film soit stœchiométrique dans toute son épaisseur, mais les valeurs d'aimantation obtenues et l'homogénéité des images de microscopie électronique plaident pour l'existence d'une phase unique de stœchiométrie très proche du Fe_3O_4 parfait.

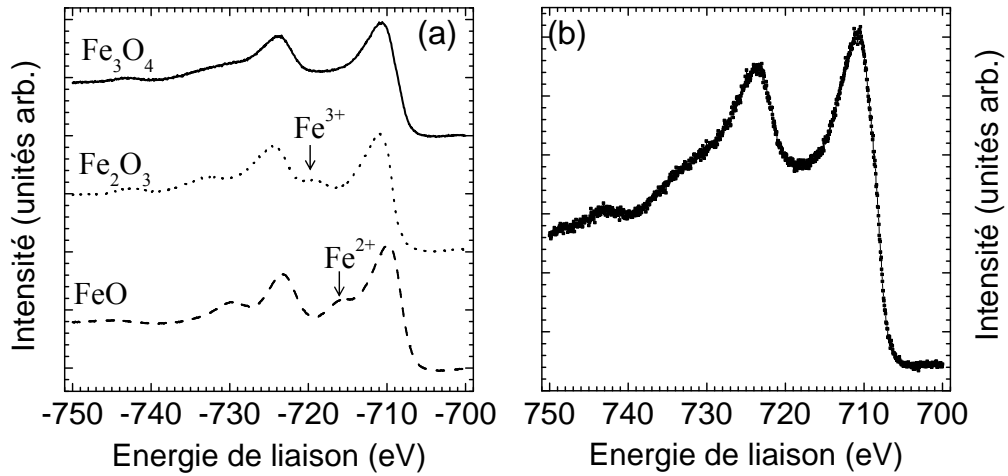


FIG. 2.4 – (a) spectres de référence obtenus au laboratoire pour des monocristaux de Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et FeO au niveau $\text{Fe } 2p$ (les spectres ont été décalés par souci de clarté). Les flèches indiquent la position des satellites multiélectroniques correspondant à Fe^{2+} et Fe^{3+} . (b) Exemple de spectre obtenu sur un film élaboré par MBE

Une dernière méthode de caractérisation est disponible *in situ* pour la caractérisation structurale des films : un dispositif LEED. Celui-ci étant d'utilisation assez délicate, il n'est plus utilisé qu'occasionnellement depuis que le

⁵. donner une valeur pour la pression d'oxygène serait ici périlleux, les conditions optimales changeant légèrement avec le temps du fait de l'usure de la cavité; telle que pratiquée au laboratoire, la croissance de couches minces reste bien un artisanat, et non une industrie!

laboratoire s'est équipé d'un dispositif RHEED simple d'emploi et fournissant des informations comparables en quasi-temps réel. Notons simplement que les films de Fe_3O_4 présentent des clichés LEED bien définis montrant une symétrie d'ordre 6, ceci même pour des films relativement épais.

L'arrivée d'un magnétomètre de type VSM en janvier 2003 a permis d'ajouter une caractérisation systématique supplémentaire aux seuls RHEED et XPS utilisés jusqu'alors. Une procédure rigoureuse a été mise au point, contenant en particulier la mesure séparée de tous les signaux parasites (substrat, porte échantillon, adhésif servant à fixer l'échantillon sur le porte échantillon) afin d'isoler le signal dû au Fe_3O_4 lui-même. Pour chaque film de Fe_3O_4 , la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis sont mesurés pour \vec{H} dans le plan du film, ainsi que l'hystérésis pour \vec{H} perpendiculaire au plan du film, et que le rapport $M(0)/M(20 \text{ kOe})$ en fonction de l'angle. La longueur des échantillons (12 mm) apporte cependant une erreur systématique dans la mesure : la calibration de l'appareil n'est certifiée que pour des objets de 8 mm ou moins. Aucune méthode satisfaisante n'a pu être trouvée pour fournir une calibration exacte : les échantillons sont également trop grands pour que les mesures SQUID soient exactes, et la réflectivité de neutrons polarisés (PNR) n'a pas permis d'obtenir un facteur correctif unique pour les mesures VSM. Cette variation peut provenir de la présence de parois d'antiphase, qui invalident une hypothèse qui est à la base du traitement des spectres PNR : l'invariance par translation dans le plan de l'échantillon. Les résultats présentés dans toutes la suite seront donnés *sans aucune correction* due à cette trop grande taille des échantillons. Cette dernière n'a pas d'effet sur la valeur de la coercivité mesurée, et la surestimation du moment magnétique qui en résulte est de plus la même pour tous les échantillons. On privilégiera de ce fait les mesures relatives d'aimantation, dans lesquelles cette erreur systématique⁶ disparaît.

2.2.2 Propriétés structurales des films

La qualité de certains films a été vérifiée *ex situ* par diffraction et réflectométrie X. Les spectres $\theta - 2\theta$ indiquent la présence de la seule orientation de croissance (111) (figure 2.5 (a)), avec un paramètre de maille égal à celui du matériau massif. La taille de domaine obtenue à partir de la rocking curve et de la formule de Debye-Schirrer correspond à l'épaisseur du film (figure 2.5 (b)). Cette très bonne épitaxie peut paraître surprenante, puisque le saphir n'est pas, en terme de désaccord paramétrique, le substrat qui semble le

6. évaluée à environ 35% en comparant les aimantations à saturation et le champ d'anisotropie mesurés tous deux à l'aide du VSM

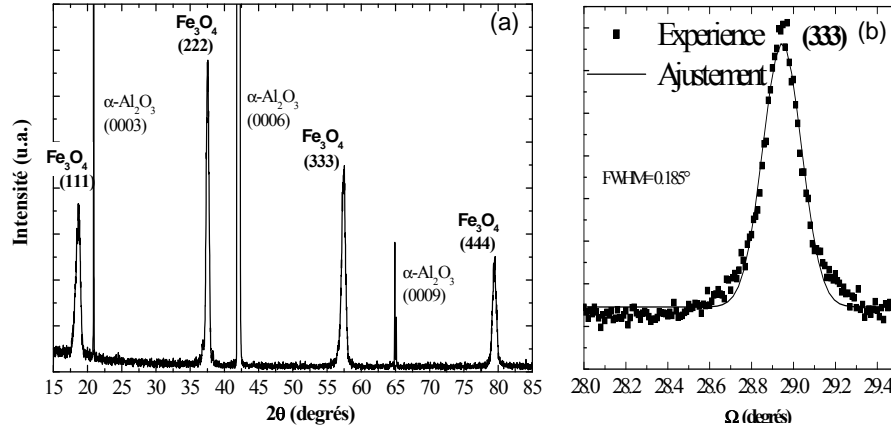


FIG. 2.5 – Diffraction des rayons X, pour un film de 15 nm de Fe_3O_4 . (a) : spectre $\theta - 2\theta$. (b) rocking curve. (collaboration F. Ott, CEA/LLB)

mieux indiqué pour la croissance de films de Fe_3O_4 (voir 2.1.2) : le sous réseau d'oxygène de la magnétite (111) est 8% plus grand que celui de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001).

De fait, si à l'issue du processus, on obtient une couche homogène et relaxée, les mesures *dynamiques* réalisées par RHEED en temps réel révèlent un comportement complexe *pendant* la croissance. La figure 2.6 montre en effet qu'au cours des premiers stades de la croissance le Fe_3O_4 n'est pas contraint comme attendu mais *dilaté* par rapport au réseau du matériau massif. Cette dilatation est importante puisque le désaccord paramétrique atteint un maximum de 14 %, pour une épaisseur déposée de 0,5 nm. Cette phase dilatée est présente lorsque l'on fait croître Fe_3O_4 et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [114]. La structure, telle que déterminée par le RHEED, est proche du FeO mais le désaccord paramétrique de ce dernier avec $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) n'est que de 10 %. Il s'agit donc plutôt d'un réseau de coïncidence, la dilatation de 14 % étant compatible avec un réseau 8×8 [84]. Une seconde dilatation se produit du fait des modifications des conditions d'oxydation requises pour l'obtention de Fe_3O_4 (voir 2.2.1.2), puis le film relaxe ensuite progressivement vers le paramètre de maille du matériau massif.

Certains échantillons ont également été préparés pour des études de microscopie électronique, dont la figure 2.7 montre un exemple. Ces vues en coupe confirment la bonne épitaxie des couches de Fe_3O_4 (111) sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) (avec la relation Fe_3O_4 (111)[0 $\bar{1}$ 1]/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)[1 $\bar{1}$ 00]). Le film est homogène, aucune phase dilatée n'étant présente à l'interface; celle-ci résulte

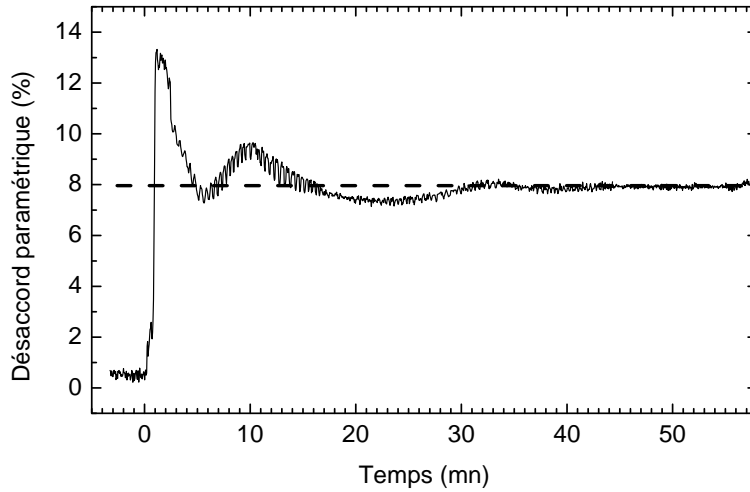


FIG. 2.6 – Evolution du paramètre de maille (exprimé relativement à celui du substrat d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) au cours du dépôt. Le trait pointillé indique le paramètre du Fe_3O_4 massif

donc seulement d'un phénomène dynamique, visible au cours de la croissance par RHEED en temps réel, mais pas au sein de films épais une fois la croissance terminée. Aucune dislocation d'interface n'ayant été observée, le mécanisme de relaxation des contraintes reste obscur à ce jour.

2.2.3 Propriétés magnétiques des couches minces

La mesure systématique de la réponse magnétique des films minces de Fe_3O_4 nous a permis de dégager les caractéristiques générales (coercivité, rémanence de nos échantillons et de déterminer l'évolution de ces dernières en fonction l'épaisseur de Fe_3O_4 déposée. Le traitement est cependant rendu délicat par le fait que les films de Fe_3O_4 sont déposés sur saphir, matériau diamagnétique; la susceptibilité du substrat est faible, mais il faut cependant en tenir compte étant donné les volumes relatifs du substrat et du dépôt (les substrats font $300\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, contre au plus $50\ \text{nm}$ pour les films de Fe_3O_4). De plus, la présence d'impuretés magnétiques à l'intérieur du saphir ne peut pas être exclue, et les susceptibilités peuvent donc *a priori* différer d'un substrat à l'autre. Les propriétés magnétiques de *chaque* substrat ont donc été mesurées par VSM avant le dépôt, afin de faciliter le traitement ultérieur des mesures magnétiques, même si la susceptibilité du substrat a finalement été trouvée constante une fois ramenée à l'unité de masse et donc de volume.

La figure 2.8 montre un exemple de réponse magnétique, obtenue à tem-

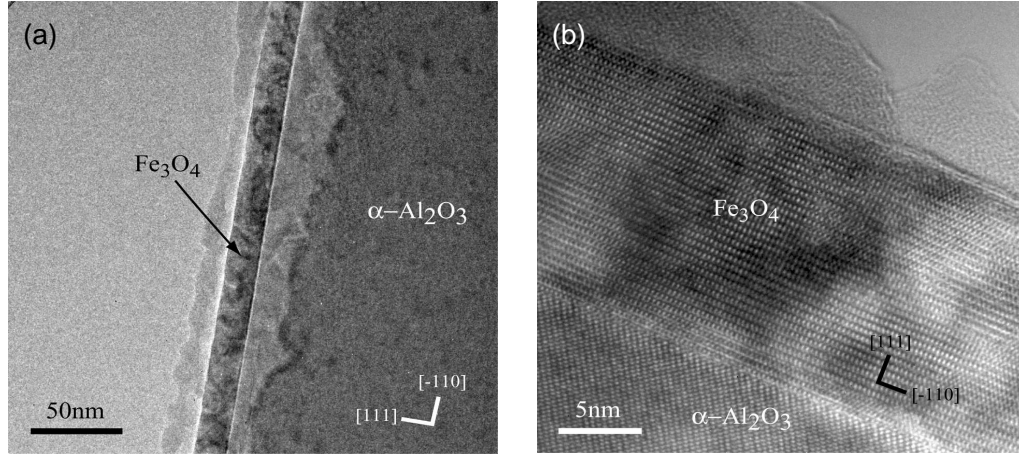


FIG. 2.7 – Micrographies électroniques en transmission d'un film de 15 nm de Fe_3O_4 . (a) image basse résolution, montrant la faible rugosité de l'échantillon. (b) image haute résolution. (collaboration C. Gatel et E. Snoeck)

pérature ambiante pour un film de 50 nm d'épaisseur. Le cycle d'hysteresis avec \vec{H} appliqué dans le plan du film montre l'allure habituelle, à l'exception de l'approche à saturation, qui est difficile et ne suit pas une loi usuelle. Cet effet, attribué par Margulies *et al.* [104] à la présence de parois d'antiphase dans le Fe_3O_4 , sera discuté en détail dans le chapitre suivant. Le cycle n'est pas carré, le retournement d'aimantation est donc progressif. Le champ coercitif mesuré est proche de la valeur (310 Oe) rapportée pour les monocristaux de matériau massif suivant un axe facile [83].

Le cycle effectué avec \vec{H} appliqué perpendiculairement au plan du film (figure 2.8 (b)) permet d'évaluer le champ d'anisotropie H_{an} . Sur l'ensemble des échantillons mesurés, aucune corrélation n'a pu être détectée entre l'épaisseur du film et H_{an} , qui peut varier à épaisseur donnée entre 3.5 et 5.2 kOe. La mesure de H_{an} doit être considérée avec précaution, puisqu'elle repose sur des ajustements linéaires dont la justesse n'est pas assurée (du moins pour l'ajustement "haut champ", qui se fait sur peu de points). Les valeurs obtenues sont toutefois toutes inférieures à celle rapportée pour un monocristal préparé sous forme de lame mince, pour lequel H_{an} vaut $4\pi M_S$, à savoir 6.2 kOe pour Fe_3O_4 dont l'aimantation à saturation M_S vaut 490 kA/m. La mesure de H_{an} indique donc une diminution de l'aimantation à saturation, encore une fois sans corrélation nette avec l'épaisseur du film.

Les figures 2.9 et 2.10 résument l'ensemble des mesures faites au cours de cette thèse quant à la rémanence et à la coercivité des films de Fe_3O_4 . Malgré une certaine dispersion, qui permet d'estimer le degré de reproductibilité atteint par le dispositif de croissance du laboratoire, on peut dégager

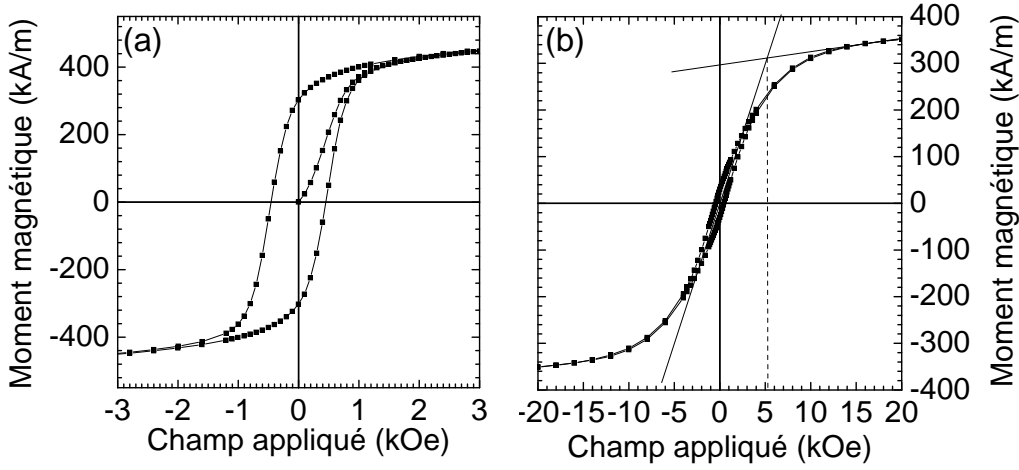


FIG. 2.8 — Exemple de réponse magnétique des films minces fabriqués au laboratoire (ici un film de Fe₃O₄ de 50 nm d'épaisseur). (a) Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis obtenus pour \vec{H} appartenant au plan du film. (b) Cycle d'hystérésis avec \vec{H} perpendiculaire au plan du film. Le champ d'anisotropie est indiqué par la ligne pointillée ($H_{an} = 5.2$ kOe)

4 tendances claires :

- l'approche à saturation est difficile, ce qui peut, au moins en partie, être attribué à la présence de parois d'antiphase (voir chapitre suivant)
- la coercivité et la rémanence diminuent avec l'épaisseur des films. Il a déjà été rapporté un comportement superparamagnétique des couches ultra minces [115, 116], mais uniquement sur la base de spectres Mössbauer. Cet aspect du comportement des films sera repris en détail au chapitre 4
- la rémanence obtenue en appliquant \vec{H} perpendiculairement au plan du film est faible, mais pas nulle. Ceci est surprenant pour des échantillons pour lesquels l'anisotropie de forme domine très largement les autres contributions, et peut provenir en partie du fait que la normale au film, l'axe (111), est l'axe facile du Fe₃O₄ à température ambiante. On ne peut cependant exclure une action de défauts.
- pour des épaisseurs supérieures à 25 nm, les propriétés évoluent peu : Pour \vec{H} appliqué dans le plan du film, le rapport $M_R/M(20 \text{ kOe})$ se stabilise entre 60 et 65 % et la coercivité vaut environ 400 Oe

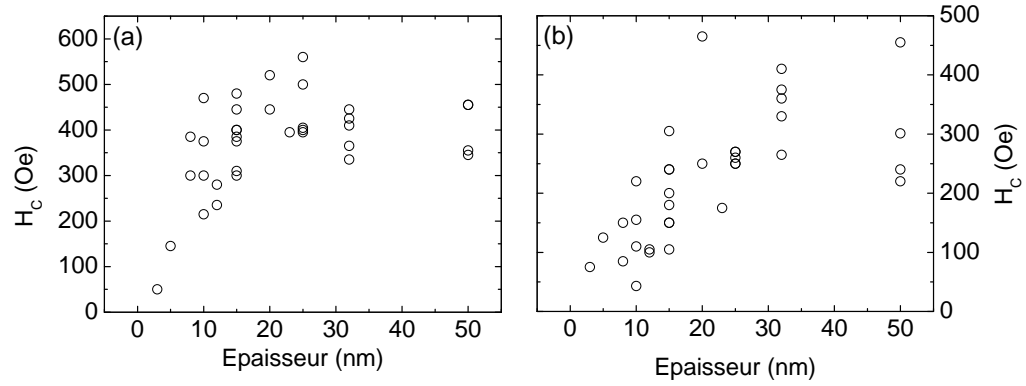


FIG. 2.9 – Coercivité des films fabriqués au laboratoire. (a) \vec{H} dans le plan du film. (b) \vec{H} perpendiculaire au plan du film

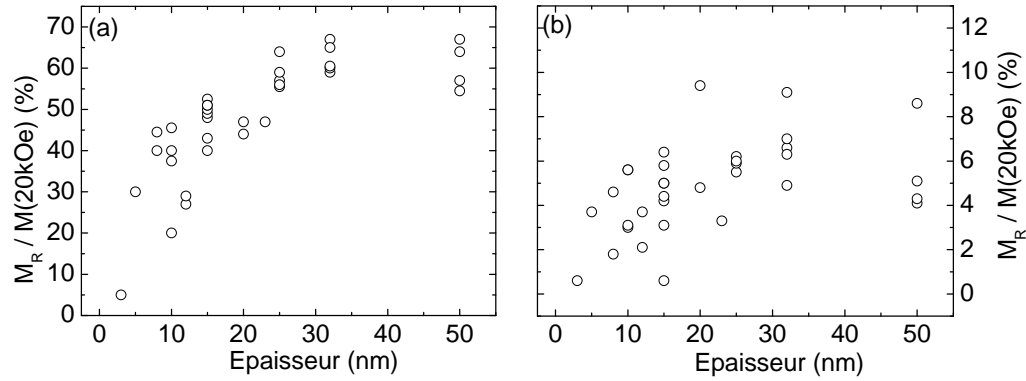


FIG. 2.10 – Aimantation rémanente des films de Fe_3O_4 , en fonction de leur épaisseur. M_R est normalisée par rapport à $M(20\text{kOe})$, qui n'est pas M_S étant donné l'approche à saturation difficile des films. (a) : \vec{H} dans le plan du film; (b) : \vec{H} perpendiculaire au plan du film

2.3 Conclusion

Nous avons rappelé les conditions de dépôt des couches minces de Fe_3O_4 sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui seront utilisées dans toute la suite de ce travail. Les méthodes de caractérisation *in situ* démontrent la bonne qualité structurale (RHEED, LEED) et la stœchiométrie (XPS) des films ainsi déposés. Les propriétés magnétiques générales (coercivité, rémanence), mesurées à température ambiante, peuvent être considérées comme similaires malgré une certaine dispersion pour tous les films d'épaisseur supérieure à 25 nm. Du point de vue magnétique, le qualificatif d'"ultramince" n'est justifié que pour les films de 10 nm d'épaisseur ou moins, pour lesquels une nette diminution de la rémanence et de la coercivité, évoquant le superparamagnétisme, est mesurée.

Chapitre 3

Parois d'antiphase et propriétés physiques des films de Fe_3O_4

L'utilisation du Fe_3O_4 pour l'électronique de spin repose sur l'emploi de couches minces, dont on suppose les propriétés identiques à celles du matériau massif. Il a toutefois été noté dès 1996 que le magnétisme des films de Fe_3O_4 épitaxiés était différent de celui des monocristaux [83]. L'explication *qualitative* du comportement anomal des films de Fe_3O_4 par la présence de parois d'antiphase (en anglais antiphase boundaries, d'où l'acronyme APB) a été proposée par Margulies *et al.* [104], et largement acceptée depuis. Il a cependant fallu attendre 2003 pour qu'une étude détaillée des APB soit rapportée, au sein du travail de thèse de W. Eerenstein [86]; ce dernier a notamment mis en évidence une variation de la densité de parois en fonction de l'épaisseur du film [103] et a proposé un lien entre magnéto-transport et APB. Notre groupe a par ailleurs montré un lien *semi-quantitatif* entre densité d'APB et propriétés magnétiques des films de Fe_3O_4 [117]. Ce chapitre comporte deux points essentiels :

- nous décrivons un modèle analytique reproduisant les anomalies dans les propriétés magnétiques et de transport des films, attribuées à la présence de parois d'antiphase
- dans le but d'évaluer *quantitativement* la densité de parois d'antiphase des films, de nouvelles procédures d'analyse sont utilisées. Elles permettent de retrouver la dépendance en $e^{0.5}$ (où e désigne l'épaisseur du film) de la taille des domaines.

3.1 Introduction

De nombreux matériaux cristallisent dans des structures dont la maille peut se décomposer en deux sous réseaux, l'un occupant une fraction seulement des sites de l'autre. Ainsi, plusieurs dispositions des sous-réseaux sont équivalentes par symétrie, conduisant à l'existence de *domaines d'antiphase* en cas de coexistence de domaines de symétries différentes. De très nombreux matériaux peuvent posséder des parois et domaines d'antiphase, comme par exemple les alliages bimétalliques ordonnés [118, 119]; Le phénomène est également présent dans les ferrites en général [120–122] et le Fe_3O_4 en particulier, pour lequel le sous-réseau d'oxygène est continu tandis que le sous-réseau de fer montre un grand nombre de parois d'antiphase.

3.1.1 Description des APB

3.1.1.1 Structure et mode de formation

La maille de Fe_3O_4 , assez complexe, a pour groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les ions oxygène occupent l'une des positions notées $32e$ et forme un réseau cubique à faces centrées légèrement distordu (le paramètre u vaut 0.3798 [39] contre 0.375 pour le CFC parfait [123]). Les ions Fe occupent l'une des quatre positions $16d$ (sites octaédriques) et l'une des deux positions $8a$ (sites tétraédriques). Pour un réseau d'oxygène donné, il y a donc huit possibilités d'arrangements tridimensionnels, équivalents par symétrie, pour les cations fer. La formation de parois d'antiphase apparaît comme une conséquence naturelle du processus de croissance de films minces : chaque îlot se formant sur la surface du substrat adopte un des huit sous-réseaux de cations possibles, tandis que le sous-réseau d'oxygène se forme en continuité avec celui du substrat. Lorsque les îlots coalescent, il peut y avoir formation d'une paroi d'antiphase si les îlots ont adopté des sous réseaux de cations différents. De façon surprenante, la formation d'APB est observée pour tous les substrats sur lesquels la croissance de Fe_3O_4 a été rapportée : MgO [83, 102, 103, 124, 125], mais aussi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [117], platine [101], et même MgAl_2O_4 [86], qui possède pourtant la même structure spinelle que Fe_3O_4 et devrait donc favoriser un des huit sous réseaux de cations.

Les films de Fe_3O_4 , lorsqu'ils croissent suivant la direction (111) sont constitués de l'alternance de six types de plans représentés à la figure 3.1 :

1. un plan d'oxygène formant un réseau hexagonal compact
2. un plan de cation fer en sites octaédriques formant un réseau Kagomé
3. un plan d'oxygène formant un réseau hexagonal compact, décalé par rapport au 1 pour former un empilement d'oxygène quasi-CFC

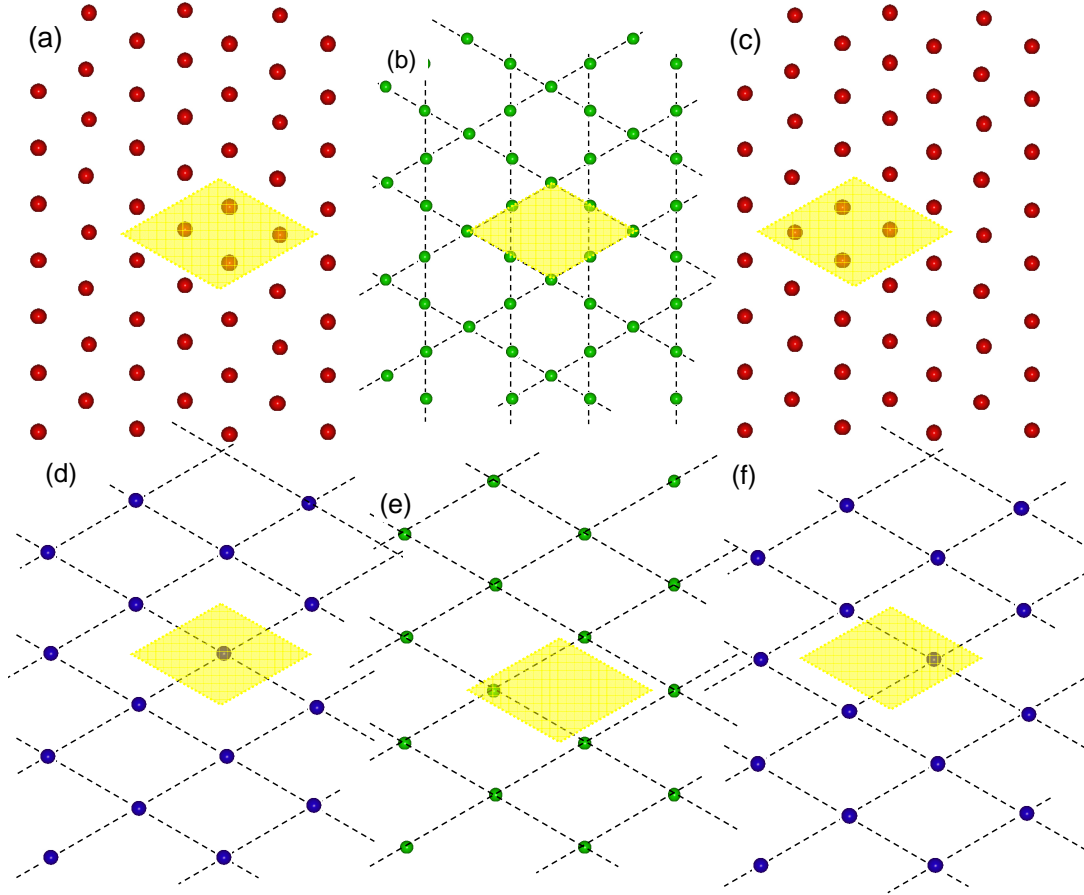


FIG. 3.1 – Les six plans (111) possibles dans Fe_3O_4 . Les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène, les bleues le fer en site tétraédrique et les vertes le fer en site octaédrique. Le losange jaune défini la maille de surface élémentaire, la position restant inchangée d'un plan à l'autre afin de montrer la superposition des différents plans (voir texte pour les détails).

4. un plan de cation fer en site tétraédrique formant un réseau hexagonal
5. un plan de cation fer en site octaédrique formant un réseau hexagonal, décalé par rapport au précédent
6. un plan de cation fer en site tétraédrique formant un réseau hexagonal, décalé par rapport au précédent

On peut montrer que le changement de symétrie de part et d'autre de la paroi équivaut à une translation du sous-réseau de fer d'un des six vecteurs $1/4 \langle 110 \rangle$. Pour définir une APB, il faut en plus du vecteur de décalage donner le plan de la paroi, ces deux éléments étant *a priori* indépendants. La situation est donc extrêmement complexe et l'on ne donnera que quelques exemples d'APB (voir figure 3.2) afin de ne pas égarer le lecteur. Deux critères

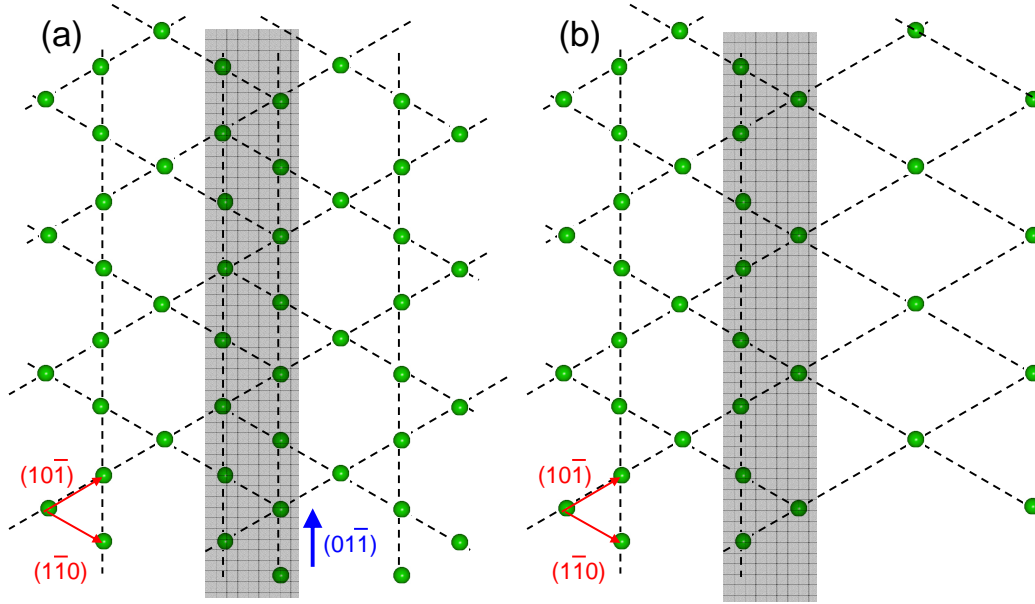


FIG. 3.2 – Deux exemples de parois d'antiphase (zones grisées), projection dans le plan (111) . (a) : paroi dans le plan $[\bar{2}11]$ (perpendiculaire au plan du film), le vecteur de décalage $1/4[10\bar{1}]$ est dans le plan de la paroi. (b) : paroi également dans le plan $[\bar{2}11]$, le vecteur de décalage $1/4[110]$ n'est pas dans le plan de la paroi. La paroi sépare alors deux plans de sites octaédriques différents (voir figure 3.1).

sont importants pour caractériser une APB : le vecteur de décalage est-il ou non dans le plan de la paroi ? Par ailleurs, étant donné les nombreuses terminaisons possibles du Fe_3O_4 (111) , le vecteur de décalage est-il ou non dans le plan du film ? Il faut enfin noter que, contrairement à ce qui fut dans un premier temps supposé [102], rien n'oblige la paroi d'antiphase à être perpendiculaire au plan du film [86, 87].

3.1.1.2 Diffusion des APB

Etant donné leur influence sur les propriétés physiques des films de Fe_3O_4 (voir *infra*), il convient de s'intéresser au "nombre" de parois d'antiphase par unité de volume, autrement dit à leur densité. Puisque ces défauts se forment aux tout premiers stades de la croissance, il semblait naturel de supposer que c'est à ce moment précis, lorsque les différents îlots coalescent pour former la première monocouche de Fe_3O_4 , que la densité d'APB est fixée. Cette dernière était ainsi supposée indépendante de l'épaisseur du film par les premières études publiées sur le sujet [83, 102].

Le premier travail systématique concernant la densité de parois d'antiphase dans Fe_3O_4 a été réalisé dans le cadre de la thèse de W. Eerenstein.

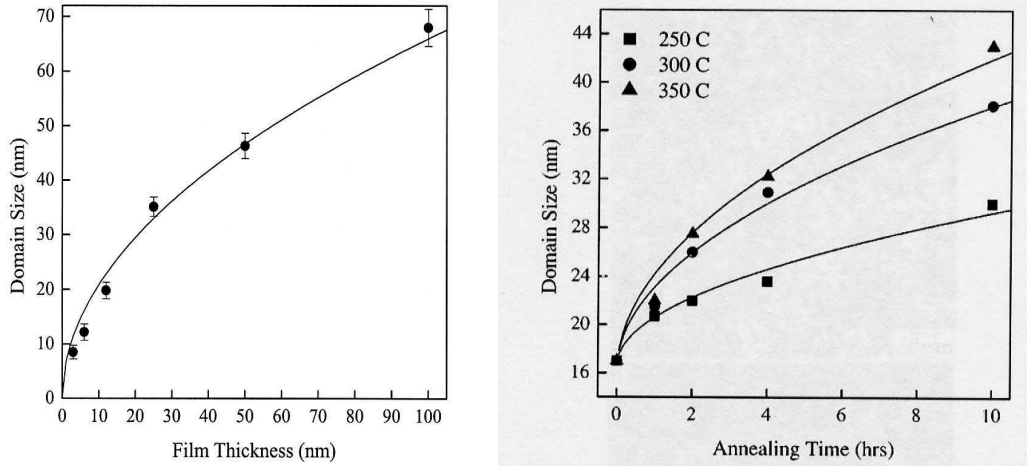


FIG. 3.3 – Taille des domaines d'antiphase en fonction (a) de l'épaisseur du film déposé et (b) du temps de recuit (à trois températures différentes), pour un film d'épaisseur donnée (d'après la référence 103)

Celle ci s'est intéressée à la taille des domaines d'antiphase, supposée reliée simplement à la densité d'APB. La figure 3.3 montre les résultats obtenus. La taille moyenne des domaines évolue comme la racine carrée de l'épaisseur du film (figure 3.3 (a)). Ceci n'est cependant pas interprété comme une forme de relaxation, qui serait provoquée par le coût énergétique croissant de la paroi au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, mais est attribué à un mécanisme d'activation thermique, similaire à celui existant dans Cu_3Au [118]. La figure 3.3 (b) montre en effet qu'à épaisseur donnée, la taille des domaines augmente avec le temps de recuit [103]. L'énergie d'activation obtenue est assez faible par rapport à celle observée dans d'autres matériaux contenant des parois d'antiphase [86], de l'ordre de 25 kJ.mol^{-1} .

3.1.2 Effets sur le magnétisme

3.1.2.1 Approche à saturation

Les films minces de Fe_3O_4 montrent une approche à saturation extrêmement difficile (voir figure 3.4), cet effet étant présent quelle que soit la méthode de croissance utilisée [83], et pour un grand nombre de substrats différents [87].

Le travail pionnier de Margulies *et al.* a montré que ce comportement magnétique anomal provient d'une modification des interactions d'échange dans les films, qui n'est pas liée aux contraintes présentes du fait de l'hétéroépitaxie [83]. Il faut donc se tourner vers une origine structurale, que

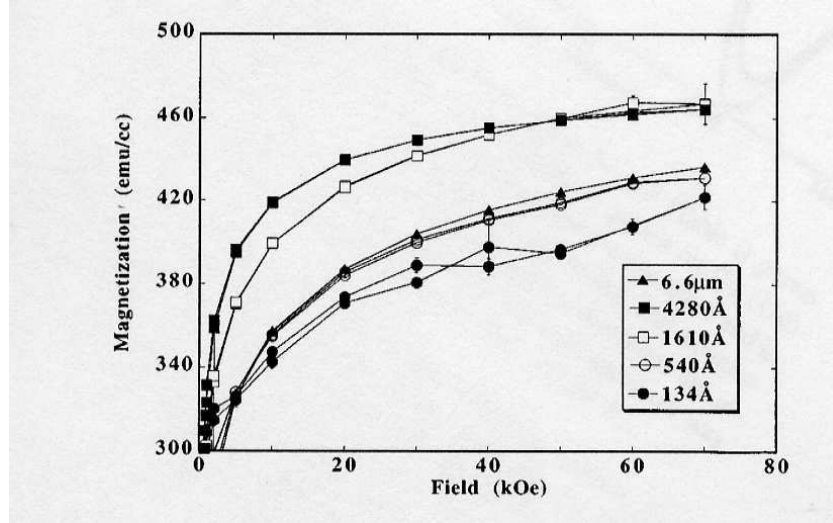


FIG. 3.4 – Approche à saturation de films de Fe_3O_4 (001) épitaxiés sur MgO (d'après la référence 83).

peut fournir la présence d'APB dans les films. En effet, les configurations géométriques pour les liaisons Fe-O-Fe présentes à la paroi diffèrent de celles présentes dans le matériau massif, et l'on sait (*cf.* 1.3.2.2 page 22) que ce sont elles qui déterminent l'intensité du super-échange. Margulies distingue 7 types d'APB en fonction de la direction de la paroi (le vecteur de décalage ne jouant aucun rôle) et conclut que *toutes* entraînent un couplage antiferromagnétique entre les domaines situés de part et d'autre de l'APB. Ceci a cependant été remis en cause par Celotto *et al.* dans une étude très détaillée sur la structure des APB : selon ces auteurs, le couplage magnétique à l'APB est variable et peut même être ferromagnétique pour certaines combinaisons vecteur de décalage-direction de l'APB [126]. Il est à noter que les deux équipes arrivent à ces conclusions opposées sur la base du même type de raisonnement qualitatif à partir de la structure de l'APB, et non sur des mesures de magnétisme. Quoiqu'il en soit, l'hypothèse que *certaines* parois d'antiphase entraînent un couplage antiferromagnétique permet effectivement d'expliquer en grande partie le comportement magnétique anormal des films de Fe_3O_4 , comme il sera expliqué au paragraphe 3.2.

3.1.2.2 Superparamagnétisme

Le superparamagnétisme des films ultra-minces a lui aussi été attribué à la présence de parois d'antiphase. Cet effet fut d'abord mis en évidence par Voogt *et al.* pour des super-réseaux $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ dans lesquels l'épaisseur de Fe_3O_4 était inférieure à 5 nm. Les spectres Mössbauer des films les

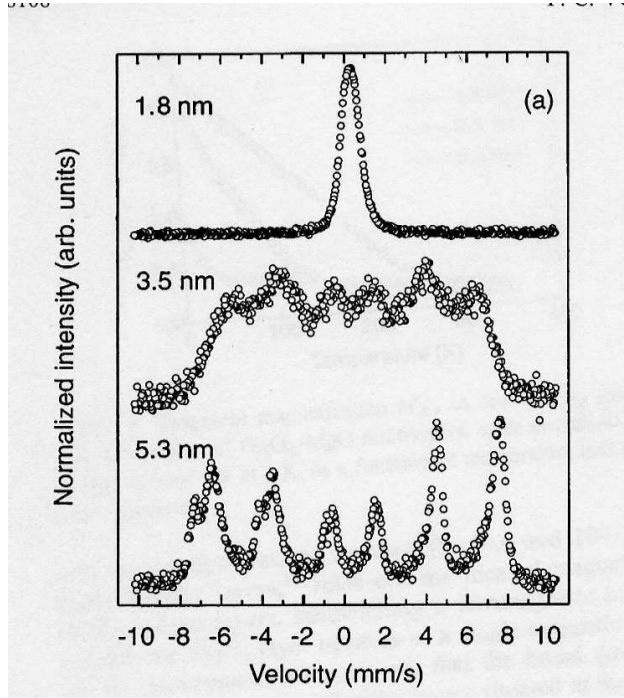


FIG. 3.5 – Spectroscopie Mössbauer de films ultraminces de Fe_3O_4 , d'après la référence 115. Les spectres des films de 5 nm et plus se décomposent en deux sextets, comme le Fe_3O_4 massif. Les films les plus minces manifestent en revanche le phénomène de *motionel narrowing*, attribué par Voogt [115] et Eerenstein [116] au superparamagnétisme.

plus minces montrent en effet (voir figure 3.5) un seul pic centré à l'origine au lieu des deux sextets habituellement observés pour Fe_3O_4 (correspondant aux deux environnements possibles pour les cations, tétraédrique et octaédrique), ce qui indique que les fluctuations des spins sont au moins aussi rapides que le temps caractéristique d'une mesure Mössbauer, à savoir 10^{-8} s. L'explication proposée à l'époque (1998) était basée sur de fortes interactions antiferromagnétiques entre domaines d'antiphase (dont la taille était supposée indépendante de l'épaisseur), engendrant un état magnétique frustré [115]. Eerenstein *et al.* rapportent le même type de spectres Mössbauer, mais en proposant une interprétation différente, puisqu'il a été observé que la densité de parois d'antiphase dépend de l'épaisseur du film. La température de blocage superparamagnétique apparaît comme une loi de puissance de l'épaisseur, avec le même exposant que celui attribué à la densité de parois d'antiphase [116].

3.1.3 Effet sur le transport

3.1.3.1 Augmentation de la résistivité

La résistivité du Fe₃O₄ massif est de 4 mΩ.cm⁻¹ à température ambiante, mais les films minces montrent une résistivité bien supérieure, et ce d'autant plus que les films sont fins [127]. Cet effet est demeuré longtemps incompris, mais a pu être expliqué dès lors que la densité de parois d'antiphase n'a plus été supposée indépendante de l'épaisseur. En attribuant une forte résistivité aux parois d'antiphase, et en appliquant¹ l'approximation du milieu effectif [128] aux films considérés, assimilés à une structure composite (parois d'antiphase dans une matrice de Fe₃O₄ massif) Eerenstein *et al.* ont pu reproduire les variations de résistivité en fonction de l'épaisseur déposée [129].

3.1.3.2 Magnétorésistance

Si l'on souhaite utiliser le Fe₃O₄ dans des dispositifs de spintronique, il est indispensable de connaître la magnétorésistance *intrinsèque* des films de Fe₃O₄ qui fourniront le courant polarisé en spin, afin de la distinguer de la magnétorésistance du dispositif lui-même. Si, en dehors d'un pic très étroit à la transition de Verwey [130], les monocristaux de Fe₃O₄ ne montrent pas de magnétorésistance significative, même à fort champ, il n'en va pas de même pour les films épitaxiés.

Cet effet est, une fois de plus, attribué dans la littérature à la présence de parois d'antiphase, et plus particulièrement à l'existence d'un fort couplage antiferromagnétique à la paroi. Il est possible de décrire une telle paroi d'antiphase à l'aide d'un modèle unidimensionnel, en considérant la réunion de deux chaînes semi-infinies [129]. Le calcul de minimisation, qui sera repris au paragraphe 3.2.1.1, conduit à

$$HM_0 = W_{AF} (\cos^2 \varphi_0 + \cos^3 \varphi_0) \quad (3.1)$$

où W_{AF} est une constante, φ_0 représente la valeur absolue de l'angle entre les spins de part et d'autre de l'APB et le champ \vec{H} , et M_0 désigne l'aimantation à saturation théorique. Le lien avec le transport se fait en supposant une conduction par saut, la conductivité étant proportionnelle à l'intégrale de transfert t élevée au carré. Si t_0 représente l'intégrale de transfert lorsque les spins sont alignés, deux spins faisant entre eux un angle ψ auront pour intégrale de transfert :

$$t = t_0 \cos \psi \quad (3.2)$$

1. abusivement... celle-ci est au départ conçue pour les matériaux biphasés comportant des inclusions sphériques

La conductivité à l'APB est donc proportionnelle à $\cos^2 \varphi_{\text{AF}}$. Ce modèle exprimant la conductivité et non la résistivité du film, la définition usuelle de la magnétorésistance entraîne des difficultés calculatoires. On utilise de ce fait une grandeur² que nous nommerons magnétoconductance, définie par :

$$MC(H) = \frac{\sigma(H) - \sigma(0)}{\sigma(0)} = \frac{1/\rho(H) - 1/\rho(0)}{1/\rho(0)} = \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(H)} \quad (3.3)$$

Avec cette définition, on peut montrer que l'approximation du milieu effectif conduit à [86] :

$$MC = C \cos^2 \varphi_0 \quad (3.4)$$

C étant une constante liée de façon complexe à la densité d'APB. Il s'agit donc de déterminer comment varie φ_0 en fonction du champ magnétique appliqué. Eerenstein *et al.* considèrent que φ_0 reste proche de $\pi/2$ si le champ \vec{H} est appliqué dans le plan du film; on peut négliger le terme en $\cos^3 \varphi_{\text{AF}}$ dans 3.1, et il vient :

$$MC(H) = C \frac{HM_S}{W_{\text{AF}}} \quad (3.5)$$

Cette dépendance linéaire de MC en H est vérifiée à champ faible, mais à l'évidence pas dès que H devient supérieur à environ 5 kOe (voir figure 3.11 page 65). Eerenstein attribue les écarts à la linéarité à l'approximation faite en négligeant le terme cubique dans 3.1, mais nous verrons que même la prise en compte de ce terme ne permet pas de modéliser complètement la courbe $MC(H)$.

3.1.4 Analyse critique des différents travaux

Comme on vient de le voir, la littérature concernant les parois d'anti-phase dans Fe_3O_4 et leur influence sur les propriétés physiques des films est abondante. Deux remarques méritent d'être faites ici :

- comme nous l'avons évoqué au paragraphe 3.1.1.1, les parois d'anti-phase trouvent leur origine dans les tous premiers stades de la croissance des films de Fe_3O_4 . Ce phénomène est donc fortement lié à la *cinétique* de la croissance, très variable d'une méthode de dépôt à l'autre,

2. Eerenstein *et al.* utilisent la grandeur $(\rho(H) - \rho(0))/\rho(H)$, qui est l'opposé de MC et qu'ils nomment, de façon trompeuse, magnétorésistance. La magnétorésistance usuelle $MR = (\rho(H) - \rho(0))/\rho(0)$ est reliée à MC par :

$$MR = \frac{1}{1 + MC} - 1 \simeq -MC + MC^2 + \dots$$

et même, pour ce qui concerne la MBE, très dépendante de l'agent oxydant utilisé (NO_2 , oxygène moléculaire, oxygène atomique). Si l'on peut s'attendre à voir un schéma général émerger, rien n'interdit que les détails (la taille caractéristique des domaines notamment) ne soient différents d'un groupe à l'autre.

- la littérature montre une certaine tendance à attribuer à la présence de parois d'antiphase *tous* les changements de propriétés physiques des films de Fe_3O_4 par rapport au matériau massif. Ceci semble oublier que les monocristaux de matériaux à structure spinelle peuvent eux aussi contenir des parois d'antiphase (voir par exemple la référence 122 pour les APB dans les monocristaux de $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$), et néglige le rôle que peut jouer la taille finie (suivant la direction de croissance) des échantillons dans la modification de leurs propriétés physiques. Un bon exemple en est fourni par le superparamagnétisme évoqué par Voogt *et al.* [115] et Eerenstein *et al.* [116]: certains des films étudiés ne comportent pas plus de deux cellules unité dans la dimension transverse du film, soit bien moins que la taille latérale des domaines d'antiphase. Nous aurons l'occasion de montrer au chapitre suivant que ce phénomène n'est d'ailleurs pas limité, dans une certaine mesure, aux films ultra minces, et que la taille des domaines d'antiphase n'en est pas le paramètre unique, ni même essentiel.

De plus, nous adopterons une attitude prudente quant à la valeur du couplage magnétique à travers une paroi d'antiphase, la littérature s'étant d'ailleurs montrée fluctuante à ce sujet (voir paragraphe 3.1.2.1). Il nous semble clair que, quand bien même un cristallographe - courageux! - aurait recensé la totalité des configurations géométriques possibles pour la liaison Fe-O-Fe de part et d'autre d'une APB, la détermination de la valeur du couplage magnétique à l'APB demeurerait d'une complexité insurmontable: les règles de Goodenough-Kanamori (voir 1.3.2.2.3 page 24, et les références 70 et 72) ne sont réellement utilisables que pour les géométries les plus simples (lorsque la liaison Fe-O-Fe forme un angle droit ou plat), et ne fournissent quoi qu'il arrive qu'une évaluation *qualitative* du super-échange. Dans ces conditions, évaluer le couplage à l'APB ne peut se faire qu'en additionnant des contributions d'amplitudes mal connues, dont le signe est de plus variable. Nous resterons prudemment en retrait de ce genre de calcul, et nous nous contenterons de l'hypothèse de travail suivante:

une *certaine* proportion de paroi d'antiphase, que nous supposons indépendante de l'épaisseur de l'échantillon bien que rien ne nous permette de l'affirmer avec certitude, conduit à un fort couplage antiferromagnétique entre les domaines situés de part et d'autre de la paroi.

Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la liaison $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ à 180° , présente en première approximation³ à certaines APB, est celle qui manifeste le super-échange le plus fort.

Enfin, il nous semble impossible de terminer ce passage en revue de la littérature sur les parois d'antiphase dans Fe_3O_4 sans revenir sur les travaux de W. Eerenstein, souvent évoqués. On lui doit notamment d'avoir rapporté que la taille des domaines n'est pas une constante fixée une fois pour toute en début de croissance, ce qui a remis en cause un grand nombre d'interprétations proposées jusque là. Si nous souscrivons à la plupart des descriptions qualitatives des phénomènes observés, nous devons toutefois émettre une réserve quant aux modèles quantitatifs et semi-quantitatifs proposés, la méthode utilisée pour mesurer la taille de domaines étant très imprécise (en pratique, les tailles des domaines d'antiphase sont définies à un facteur 2 près), comme il sera montré en 3.3.

3.2 Effet sur les propriétés physiques de Fe_3O_4

3.2.1 Modélisation

3.2.1.1 Modélisation unidimensionnelle d'une APB

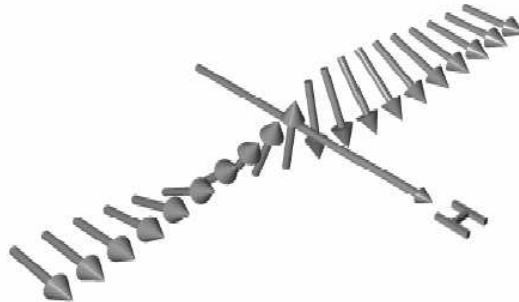


FIG. 3.6 – Modélisation unidimensionnelle d'une paroi d'antiphase. Le couplage à la paroi est supposé antiferromagnétique

³ les cations fer en site octaédrique manifestent plus une valence moyenne $2.5+$ que les traditionnels $2+$ et $3+$

Le comportement à haut champ des films de Fe_3O_4 peut être décrit en adaptant un modèle initialement développé par Dieny *et al.* pour rendre compte du magnétisme des multicouches Fe/Gd [131]. On considère un ensemble de chaînes linéaires, chacune étant composée de deux chaînes semi-infinies séparées par une APB (voir figure 3.6). Le couplage est supposé antiferromagnétique à la paroi. En négligeant l'énergie magnétocristalline, l'énergie de la demi-chaîne correspondant à $x < 0$ s'écrit :

$$\gamma_1 = \int_{-\infty}^0 \left[-M_0 H \cos \varphi + A_F \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

où φ représente l'angle entre le champ magnétique \vec{H} et l'aimantation, et A_F la constante d'échange. M_0 désigne ici le moment magnétique d'un spin multiplié par la densité de spins, soit l'aimantation mesurée lorsque tous les spins sont alignés avec le champ. Le premier terme correspond à l'énergie Zeeman tandis que le second provient de l'échange entre spins premiers voisins [132]. L'énergie de la seconde chaîne, γ_2 , s'obtient en changeant les bornes de l'intégrale. En toute rigueur, il faut aussi considérer l'énergie magnétique à la paroi, qui est donnée par :

$$\gamma_{\text{APB}} = \frac{A_{\text{AF}}}{d} [1 - \cos(\varphi_2 - \varphi_1)] \quad (3.7)$$

où A_{AF} est le couplage antiferromagnétique *par unité de surface* à la paroi, d la distance entre les chaînes qui, *in fine*, constituent le cristal, et φ_1 et φ_2 l'angle entre le champ magnétique et les spins de part et d'autre de la paroi. L'application du principe variationnel à la seule énergie⁴ γ_1 conduit à :

$$M_0 H \sin \varphi - 2A_F \frac{d^2\varphi}{dx^2} = 0 \quad (3.8)$$

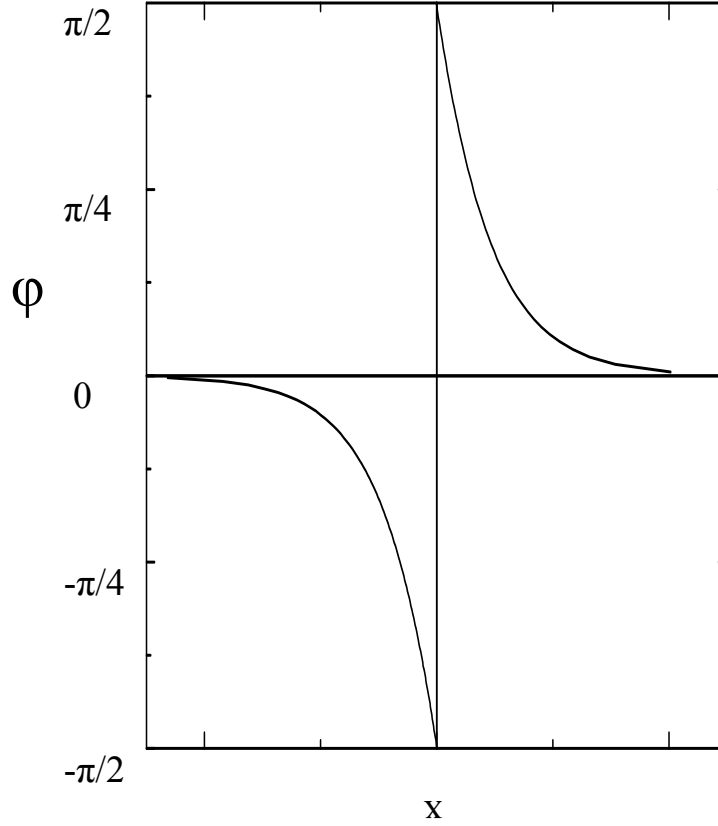
On obtient après intégration :

$$A_F \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = M_0 (1 - \cos \varphi) H \quad (3.9)$$

Soit finalement, si φ_0 est l'angle en $x = 0$:

$$x = \pm \sqrt{\frac{2A_F}{M_0 H}} \ln \left(\frac{\tan \left(\frac{\varphi}{4} \right)}{\tan \left(\frac{\varphi_0}{4} \right)} \right) \quad (3.10)$$

4. les résultats obtenus en utilisant γ_2 sont évidemment identiques

FIG. 3.7 – Allure de la fonction obtenue en 3.10, dans le cas $\varphi_0 = \pi/2$.

L'allure de la fonction $\varphi(x)$ est donnée à la figure 3.7. On obtient par ailleurs, concernant l'angle $\varphi_0 = \varphi_2 = -\varphi_1$:

$$HM_0 = W_{AF}(\cos^2 \varphi_0 + \cos^3 \varphi_0) \quad (3.11)$$

Enfin, la largeur δ de la paroi est donnée par [131] :

$$\delta \sim \sqrt{\frac{A_F}{M_0 H}} \quad (3.12)$$

3.2.1.2 Diminution d'aimantation

Pour une chaîne linéaire, c'est à dire pour une unité de surface de paroi d'antiphase, la diminution d'aimantation due à l'APB s'écrit :

$$d^2(\Delta M) = \frac{1}{H} \int_{-\infty}^{\infty} (\vec{M} \cdot \vec{H} - M_0 H) dx = 2M_0 \int_0^{\infty} (\cos \varphi(x) - 1) dx \quad (3.13)$$

L'équation 3.9 nous permet de faire un changement de variable dans l'intégrale⁵ qui conduit à :

$$\begin{aligned} d^2(\Delta M) &= -\sqrt{\frac{2A_F M_0}{H}} \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - \cos \varphi} d\varphi \\ &= -\sqrt{\frac{8A_F M_0}{H}} \int_0^{\pi/2} \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) d\varphi \end{aligned} \quad (3.14)$$

soit au final :

$$d^2(M) = M_0 \left(1 - 2\sqrt{\frac{A_F}{M_0 H}} (1 - \sqrt{2}) \right) \quad (3.15)$$

Ce résultat donne la perte d'aimantation d'une chaîne linéaire unique; afin de calculer la diminution d'aimantation pour *l'ensemble* du film, il faudrait sommer les contributions de toutes les parois, et pour ce faire distinguer les parois perpendiculaires au plan du film de celles qui ne le sont pas (figure 3.8), en tenant compte de la variation de la densité de chaîne selon la géométrie exacte de la paroi. La relation entre la densité d'APB mesurée en 3.3.2.1 et la perte d'aimantation globale est donc moins simple qu'elle ne peut sembler au premier abord, et l'hypothèse la plus simple que le ΔM *global* est proportionnel à la densité de chaîne elle-même proportionnelle à la densité d'APB ($d_{\text{chane}} = \alpha d_{\text{APB}}$), et que l'on a finalement :

$$M = M_0 \left(1 - \frac{b}{\sqrt{H}} \right) \text{ avec } b = 2\sqrt{\frac{A_F}{M_0}} (1 - \sqrt{2}) \times \alpha d_{\text{APB}} \quad (3.16)$$

3.2.1.3 Magnéto-résistance

3.2.1.3.1 Conductivité d'une chaîne linéaire

La magnétoconductance due aux parois d'antiphase se décompose en deux contributions :

- **paroi "structurale"** : A champ nul, les deux spins de part et d'autre de l'APB sont antiparallèles ($\varphi_0 = \pi/2$), et l'application d'un champ magnétique rapproche les spins de la direction de \vec{H} ($\varphi_0 < \pi/2$)

5.

$$dx = \sqrt{\frac{A_F}{M_0 H}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \cos \varphi}}$$

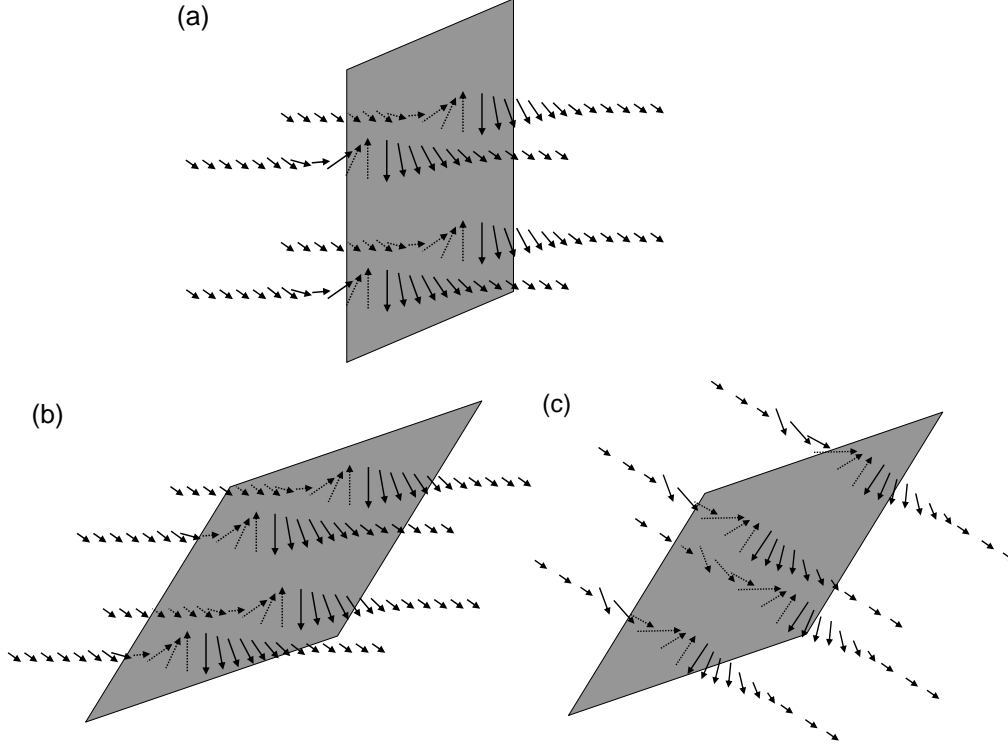


FIG. 3.8 – Les différentes configurations des chaînes linéaires à une paroi d'antiphase. (a) paroi perpendiculaire au plan du film. (b) paroi non perpendiculaire au plan du film, spins à l'APB perpendiculaires au plan du film. (c) paroi non perpendiculaire au plan du film, spins à l'APB contenus dans le plan de la paroi

- **paroi "magnétique"** : comme le montre la figure 3.7, les spins perturbés par une APB ne se limitent pas aux deux précédemment évoqués, la largeur de la zone perturbée ("APB magnétique") étant proportionnelle à $H^{-1/2}$ (eq. 3.12)

La première contribution, que nous noterons MC_{struct} , est donnée par [129] :

$$MC_{\text{struct}} = \cos^2 \varphi_0 \quad (3.17)$$

Considérant la grandeur HM_0/W_{AF} comme petite, W. Eerenstein obtient une expression de MC_{struct} linéaire en H . Au cours de son stage au laboratoire, A. Ramos a montré qu'un développement limité en puissances de $H^{1/2}$ améliorerait la qualité des ajustements [133, 134]. En se limitant à l'ordre 3 en $H^{1/2}$, il vient :

$$MC_{\text{struct}} = \frac{M_0 H}{W_{\text{AF}}} - \left(\frac{M_0 H}{W_{\text{AF}}} \right)^{3/2} + O(H^2) \quad (3.18)$$

Si on se limite aux deux premiers termes, la magnétorésistance due à la paroi "structurale" est simplement l'opposé de MC_{struct} , ce qui n'est plus vrai aux ordres supérieurs (voir note 2).

Reste la seconde contribution, que nous notons⁶ MR_{magn} . La chaîne linéaire peut être vue comme un ensemble de résistances en série. La conductivité entre deux spins voisins étant proportionnelle à $t_0 \cos^2(1/2(\varphi((n+1)a - \varphi(na)))$, la résistivité ρ_1 d'une demi chaîne vérifie :

$$\rho_1 = \frac{1}{t_0^2} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{\cos^2(1/2(\varphi((n+1)a - \varphi(na)))} \quad (3.19)$$

Notre modèle entraîne ici une difficulté mathématique : la série de l'équation 3.19 diverge, ce qui est attendu pour une chaîne semi infinie. Dans ces conditions, le terme normalisant la magnétorésistance est infini, et celle-ci est nulle... Nous contournerons ce problème en ne nous intéressant pas aux champs les plus faibles, que notre modèle ne peut pas décrire : le cycle d'hystérésis n'est pas fermé et il y a donc dans ce cas coexistence de domaines. On note alors δ_0 la largeur de la paroi "magnétique" pour le champ le plus faible que l'on considère (de l'ordre de 2 kOe) et N_0 le nombre de spins correspondant. Après un calcul analogue à celui de 3.2.1.2, il vient :

$$MR_{\text{magn}} = \frac{2\rho_1(H) - 2\rho_1(0)}{2\rho_1(0)} = \frac{a}{N_0} \sqrt{\frac{2M_0 H}{A_F}} \left[1 - \cos\left(\frac{\varphi_0}{2}\right) \right] \quad (3.20)$$

Le terme $\cos(\varphi_0/2)$ pouvant être développé en puissances de $H^{1/2}$, MR_{magn} est en fait un polynôme en $H^{1/2}$, comme MR_{struct} , mais le développement commence par un terme en $H^{1/2}$, et non en H . L'ordre de grandeur des deux termes est difficile à estimer : si la littérature rapporte des valeurs pour A_F (extraites de mesures réalisées sur des monocristaux), estimer le couplage d'échange à la paroi nous paraît très délicat (voir 3.1.4), et nous ne pouvons dire laquelle des deux contributions domine la magnétorésistance.

3.2.1.3.2 Conductivité de l'ensemble du film

Le passage de la conductivité d'une chaîne linéaire à celle du film dans son ensemble est très délicat, puisque la direction définie par le champ appliqué n'est pas aussi privilégiée que dans le cas du magnétisme. La validité de l'approximation du milieu effectif utilisée par Eerenstein nous semblant loin d'être évidente dans le cas qui nous intéresse, nous supposons seulement que la magnétorésistance est proportionnelle à la conductivité totale d'une

6. dans ce cas, c'est la magnétorésistance qui permet les calculs les moins pénibles

APB [129], en d'autres termes que la magnétorésistance est proportionnelle à la somme de MR_{struct} et MR_{magn} .

Il serait par ailleurs possible de développer le terme $\cos(\varphi_0/2)$ de 3.20 en puissances de $H^{1/2}$ mais nous ne pousserons pas le calcul plus loin et nous nous contenterons de prédire *l'allure* des courbes de magnétorésistance : trop d'incertitudes pèsent sur l'amplitude de l'effet prédit. Toutefois, on peut affirmer que la prise en compte de la largeur non nulle de la perturbation magnétique entraîne l'apparition d'un terme en $H^{1/2}$ dans l'expression de MR , non prédit par le modèle prenant en compte les deux seuls spins de part et d'autre de l'APB. MR s'écrit alors :

$$MR(H) = AH^{1/2} + BH + CH^{3/2} + \dots \quad (3.21)$$

3.2.2 Résultats expérimentaux

3.2.2.1 Magnétisme

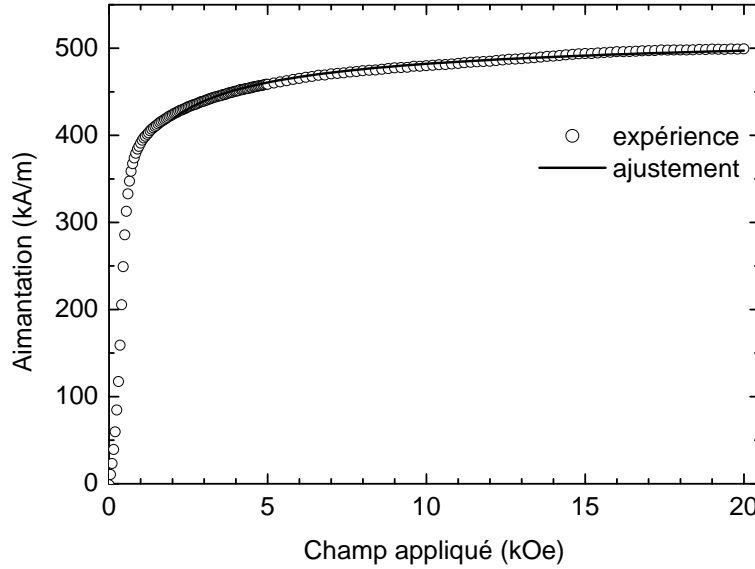


FIG. 3.9 – Exemple de traitement (ici pour un film de 32 nm d'épaisseur) d'une courbe de première aimantation : la courbe en trait plein correspond au meilleur ajustement selon l'équation 3.22

Nous avons confronté l'expression obtenue en 3.16 aux courbes obtenues expérimentalement, en utilisant une expression légèrement différente pour tenir compte d'une éventuelle variation de M_S :

$$M(H) = M_S \left(1 - \frac{b}{\sqrt{H}} \right) \quad (3.22)$$

La figure 3.9 montre un exemple d'ajustement obtenu à partir de l'équation 3.22. Le signal diamagnétique du substrat n'est pas ajusté mais mesuré avant dépôt⁷ puis soustrait au signal brut, et l'ajustement est réalisé sur la plage de champ correspondant à la partie réversible du cycle d'hystérésis ($H > 2\text{kOe}$). L'accord est très bon, alors que *l'allure* de la courbe est décrite par le seul paramètre b .

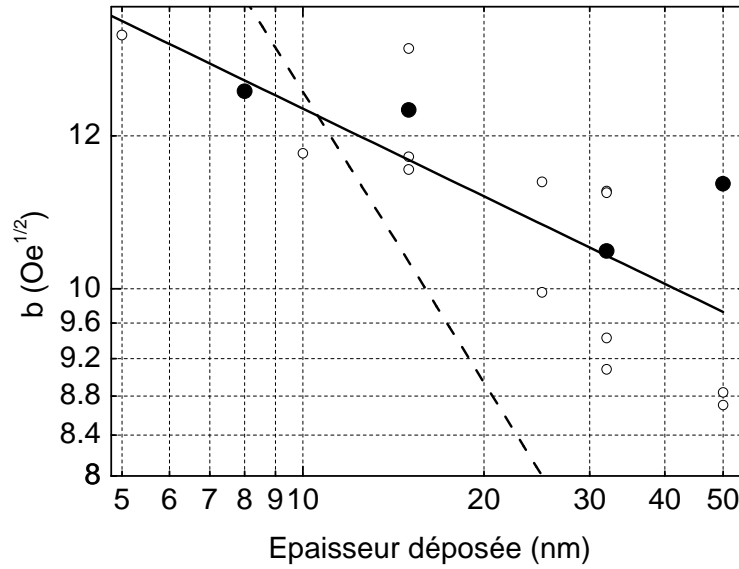


FIG. 3.10 – Valeurs du paramètre b (échelle log-log) pour les films fabriqués au laboratoire, après ajustement selon l'équation 3.16. La ligne en trait plein correspond au meilleur ajustement par une loi de puissance, l'exposant valant environ -0.15, et la ligne pointillée représente le meilleur ajustement en imposant un exposant 0.5. Les points remplis signalent les quatre dépôts étudiés au paragraphe 3.3

La figure 3.10 synthétise les résultats obtenus pour le paramètre b , qui d'après 3.16 est supposé directement relié à la densité de paroi. On constate une dispersion certaine, déjà observée au cours du chapitre précédent concernant les coercivités et les rémanences; une fois encore, cette dispersion provient de la variation de paramètres imparfaitement contrôlés au cours de la phase d'élaboration. Dans ces conditions, l'ajustement en loi de puissance du paramètre b n'est pas très bon, même si la statistique permet de lui accorder un certain crédit. On observe une légère diminution de b lorsque l'épaisseur du film augmente: l'exposant obtenu en laissant ce paramètre libre est faible

⁷ un ajustement à trois paramètres à partir des données brutes, où la susceptibilité du substrat est laissée libre, donne des résultats un peu différents pour b mais la même tendance qu'à la figure 3.10

(environ -0.15) et les résultats sont presque aussi bien reproduit par une loi logarithmique. En tout état de cause, le comportement en fonction de l'épaisseur diffère de celui de la densité de paroi, pour laquelle la littérature rapporte un loi de puissance avec un exposant -0.5 (que, comme on le verra, l'analyse exposée en 3.3 retrouve dans le cas de nos films): la figure 3.10 montre qu'une telle loi de puissance ne permet pas de reproduire nos données.

3.2.2.2 Magnétotransport

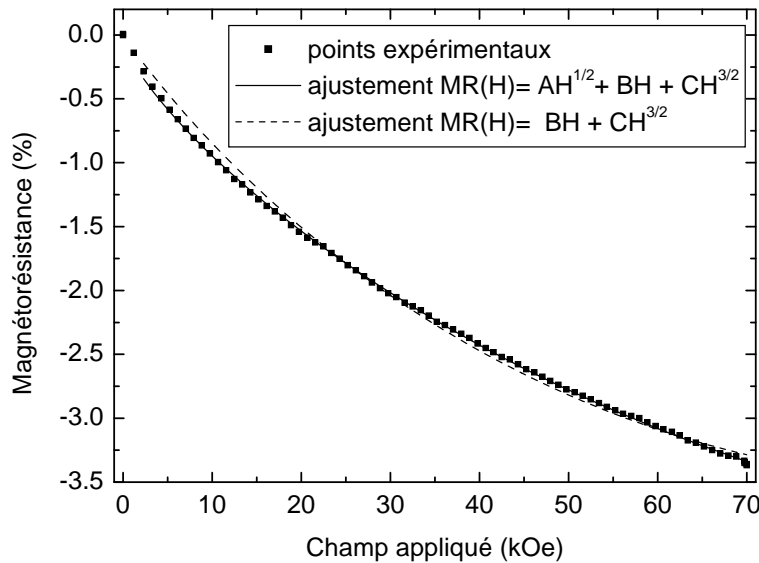


FIG. 3.11 – Magnétorésistance à 300 K d'un film de Fe_3O_4 de 25 nm d'épaisseur. Le χ^2 vaut $1.9 \cdot 10^{-4}$ pour l'ajustement en trait plein, et $3.26 \cdot 10^{-3}$ pour celui en pointillé.

Une courbe typique de magnétorésistance d'un film de Fe_3O_4 est présentée à la figure 3.11. A l'évidence, celle-ci est mal décrite par le modèle proposé par Eerenstein, qui prédit un comportement linéaire en H [135]. L'accord est très sensiblement meilleur [133] en effectuant un développement de $\cos \varphi_0$ à partir de l'expression 3.1, sans être parfait cependant. La prise en compte d'un terme en $H^{1/2}$ améliore encore l'ajustement, mais ceci ne saurait toutefois être attribué aux APB: le coefficient devant $H^{1/2}$ est négatif, alors que l'expression 3.20 le prédit positif, et l'amélioration provient probablement de l'augmentation du nombre de paramètres libres de l'ajustement. Comme pour le magnétisme, la modélisation unidimensionnelle montre ses limites: la magnétorésistance due au désordre de spin loin de l'APB n'est semble-t-il pas très importante.

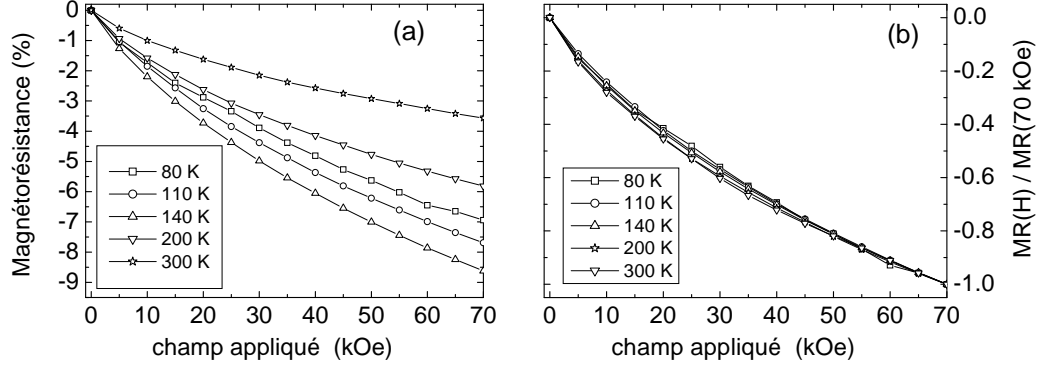


FIG. 3.12 – (a) magnétorésistances d'un film de 25 nm d'épaisseur à différentes températures. (b) magnétorésistances du même film, normalisées par rapport à $MR(70 \text{ kOe})$.

Par ailleurs, le modèle de magnétorésistance est, par construction, indépendant de la température. Il est toutefois possible d'y introduire cette dernière, en attribuant la magnétorésistance à l'un des deux modes de conduction coexistant dans Fe_3O_4 , la conduction par saut (caractérisée par la conductivité σ_h) [86]. La conduction par bande σ_b ne conduirait dans cette hypothèse à aucune magnétorésistance. La magnétoconductance s'écrit alors:

$$\begin{aligned} MC(H, T) &= \frac{[\sigma_h(H, T) + \sigma_b(H, T)] - [\sigma_h(0, T) + \sigma_b(0, T)]}{\sigma_h(0, T) + \sigma_b(0, T)} \\ &= \frac{\sigma_h(H, T) - \sigma_h(0, T)}{\sigma_h(0, T) + \sigma_b(0, T)} \end{aligned} \quad (3.23)$$

σ_h augmente de façon monotone avec la température, tandis que la conductivité due aux bande σ_b connaît un maximum large aux environs de 250 K [56] (voir figure 4.6 page 93); on s'attend donc à un minimum de magnétoconductance aux environs de 250 K, qui n'est pas observé (voir figure 4.15 page 109). Il est toutefois à noter que la *forme* des courbes $MR(H)$ varie assez peu avec T (voir figure 3.12 (b)) et est assez bien reproduite par notre modèle. Le lien entre APB et magnétorésistance intrinsèque de Fe_3O_4 semble donc établi, même si certains aspects restent obscurs.

3.3 Propriétés statistiques des APBs

Les modèles décrits précédemment permettent d'expliquer qualitativement la forme des courbes $M(H)$ et $MR(H)$, mais le lien quantitatif avec la densité d'APB semble difficile à établir. Nous avons donc voulu évaluer ce

dernier paramètre indépendamment, sur la base des images de microscopie électronique réalisée par C. Gatel et E. Snoeck (CEMES, Toulouse) à partir de nos échantillons. Comme nous allons le voir, les méthodes statistiques usuelles décrivent mal le réseau de parois d'antiphase; nous proposons donc une autre évaluation basée sur une analyse fractale de ces objets. Etant donné le temps nécessaire (tant pour la prise de vue et surtout la préparation pour nos collègues microscopistes, qu'en terme de programmation et temps de calcul, au laboratoire) pour obtenir les paramètres pertinents pour une image, nous n'avons pu appliquer cette procédure qu'à un nombre réduit d'échantillons. Nous dégageons toutefois des tendances que l'on peut confronter aux résultats de la partie précédente.

3.3.1 Visualisation et traitement d'image

3.3.1.1 Microscopie électronique en transmission

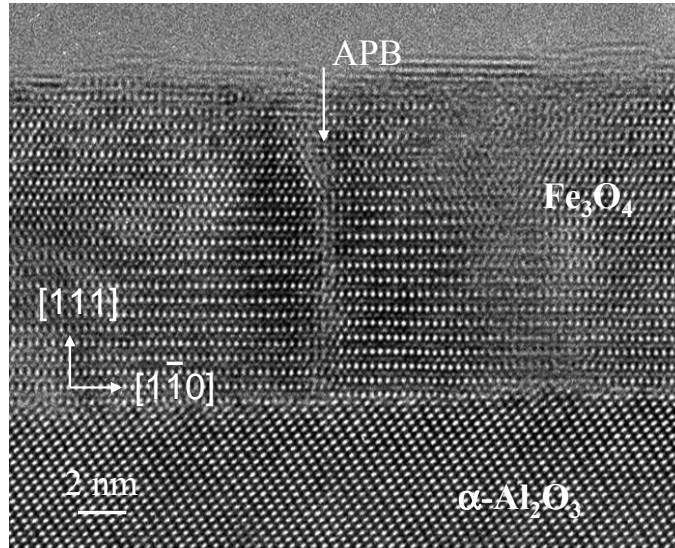


FIG. 3.13 – Exemple de microscopie électronique à haute résolution en coupe transverse (la direction $[11\bar{2}]$ est perpendiculaire à l'image) mettant en évidence une paroi d'antiphase. Le décalage correspond au schéma donné en figure 3.2 (b). (coll. P. Bayle-Guillemaud, SP2M, CEA Grenoble)

Pour certains matériaux, il est possible d'obtenir des informations sur le réseau de parois d'antiphase par des expériences de diffraction X $[118]$. Toutefois, la technique de choix est la microscopie électronique en transmission, qui même si elle impose ses lourdeurs (en particulier la préparation, souvent délicate, de l'échantillon en lame mince) et ne peut donner d'informations

qu'une fois la croissance terminée, est de fait la seule permettant d'étudier les parois d'antiphase dans les matériaux à structure spinelle. Deux types d'études sont possibles :

- études à haute résolution (aujourd'hui couramment de l'ordre de l'Angström, voire moins pour les toutes dernières générations de microscopes) : celles-ci sont plutôt réalisées sur des échantillons préparés en coupe transverse, même si rien n'interdit de travailler sur des vues planes. Ces études se concentrent sur la structure atomique de la paroi d'antiphase, et sur la détermination du vecteur de décalage. La figure 3.13 montre un exemple de ce type d'image, réalisé sur un échantillon de Fe_3O_4 de 15 nm d'épaisseur fabriqué au laboratoire. N'ayant pas réalisé nous-mêmes ce type d'étude, nous renvoyons le lecteur intéressé aux travaux de W. Eerenstein [126] et C. Gatel⁸ [87].
- études à basse résolution : celles-ci ont pour but de déterminer les propriétés statistiques du réseau de parois d'antiphase à l'aide de procédures de traitement d'image. Elles ne peuvent être réalisées qu'à partir de vues planes.

Afin de procéder à ce second type d'étude, il faut, puisque l'on ne résoud plus la structure au niveau atomique, disposer d'un moyen d'identification des parois d'antiphase. Ceci est facilité par l'acquisition d'image en champ sombre. Le principe de cette méthode est représenté à la figure 3.14 : en sélectionnant une tache de diffraction \vec{g} de type (220) dans le réseau réciproque - rappelons que les vecteurs de décalage sont du type $1/4 \langle 110 \rangle$ - parmi les trois possibles, on éteint tout ce qui ne montre pas de périodicité selon \vec{g} . C'est le cas des parois d'antiphase dont le vecteur de décalage n'est pas colinéaire à \vec{g} , qui apparaissent dans la figure 3.14 (c) comme des traits noirs. Les parois dont le vecteur de décalage est parallèle à \vec{g} deviennent par contre invisibles. On ne voit donc, en supposant une répartition homogène des vecteurs de décalage, que les deux tiers des parois d'antiphase. Il faut noter la présence de moirés, dus au fait que l'on observe deux réseaux périodiques superposés, le film de Fe_3O_4 et le substrat d'alumine.

3.3.1.2 Traitement d'image

Il nous faut maintenant déterminer la taille des domaines d'antiphase. Les études publiées à ce sujet par W Eerenstein *et al.* utilisent une méthode très simple, consistant à compter le nombre moyen d'intersections entre un certain nombre de lignes droites et le réseau d'APB, duquel il semble aisé de

⁸. ce travail a l'avantage de présenter à la fois des résultats portant sur Fe_3O_4 (001) épitaxié sur MgO et Fe_3O_4 (111) épitaxié sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

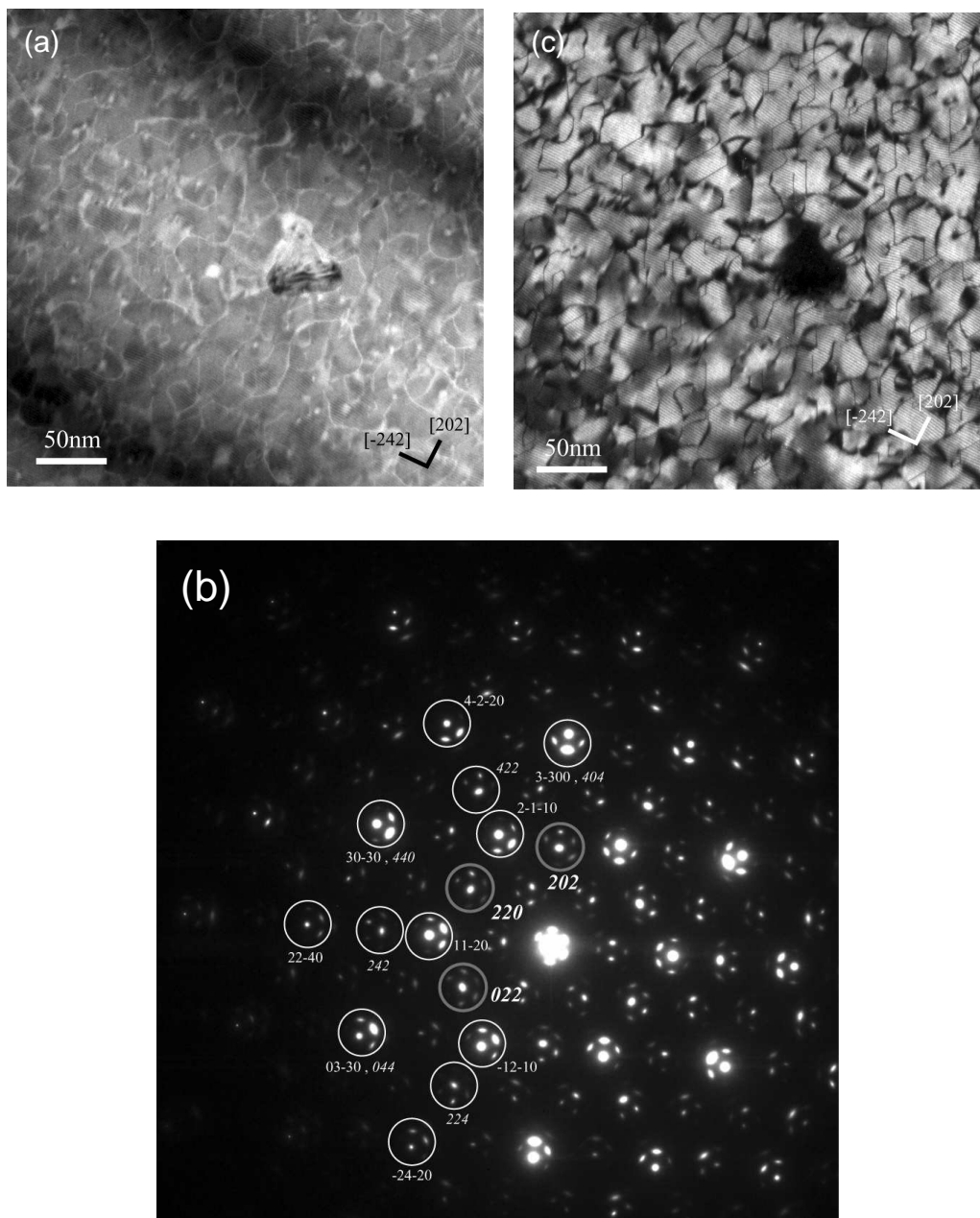


FIG. 3.14 – (a) image réalisée en vue plane (la direction de croissance $[111]$ est perpendiculaire à l'image) et en champ clair. (b) cliché de diffraction électronique correspondant à l'image (a). Les cercles gris indiquent les trois réflexions, de type (220) qui permettent de voir les parois d'antiphase en champ sombre. (c) même zone qu'en (a), observée en champ sombre en plaçant un diaphragme autour de l'une des taches de diffraction (220) de l'image (b). Deux tiers seulement des parois apparaissent sous forme de trait noirs (coll. C. Gatel et E. Snoeck)

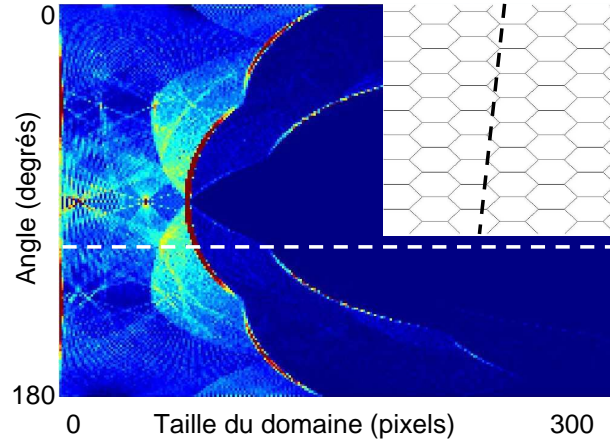


FIG. 3.15 – Statistique sur les tailles de domaines dans le cas d'un réseau "nid d'abeille" représenté en insert. L'abscisse correspond à la taille d'un domaine, l'ordonnée à l'orientation choisie pour évaluer la taille de domaine. L'intensité convertie en fausse couleur correspond ainsi à la proportion de domaines de taille donnée suivant une direction donnée. Les lignes pointillées indiquent une même direction prise au hasard, selon laquelle on compte artificiellement de très petits domaines

déduire une taille moyenne de domaine. Deux façons de faire sont possibles : soit l'opération est réalisée manuellement à partir d'un petit nombre de lignes, mais le résultat est alors biaisé par le choix effectué par l'opérateur de lignes "typiques". Une autre possibilité est de travailler numériquement à partir d'une image de microscopie électronique préalablement binarisée. Cette façon de faire *ne peut pas* conduire à des résultats précis. D'une part, à moins de connaître à l'avance les éventuelles directions privilégiées du problème, on est contraint d'effectuer une moyenne sur l'ensemble des orientations des lignes. Ceci, même dans le cas d'un réseau périodique, est source d'imprécision : dans le cas d'un réseau de carrés de 200 pixels de côté, on aboutit par cette méthode à une "taille moyenne" de 140 pixels avec un écart type de 10 pixels. La figure 3.15 illustre la situation pour un réseau "nid d'abeille" ; si l'on compte la taille des domaines suivant une direction quelconque, on fait apparaître artificiellement de très petits domaines.

La situation est encore plus défavorable dans le cas d'un réseau de parois d'antiphase, très irrégulier. La figure 3.16 montre un exemple de répartition statistique des tailles de domaines. On constate une dispersion extrême (l'écart type sur la figure 3.16 (c) est pratiquement égal à la moyenne !), déjà rapportée pour les parois d'antiphase dans les alliages métalliques [118], ainsi que l'existence d'un certain nombre de pics marqués, correspondant chacun à un couple d'APB parallèles. Dans ces conditions, la notion de moyenne n'est

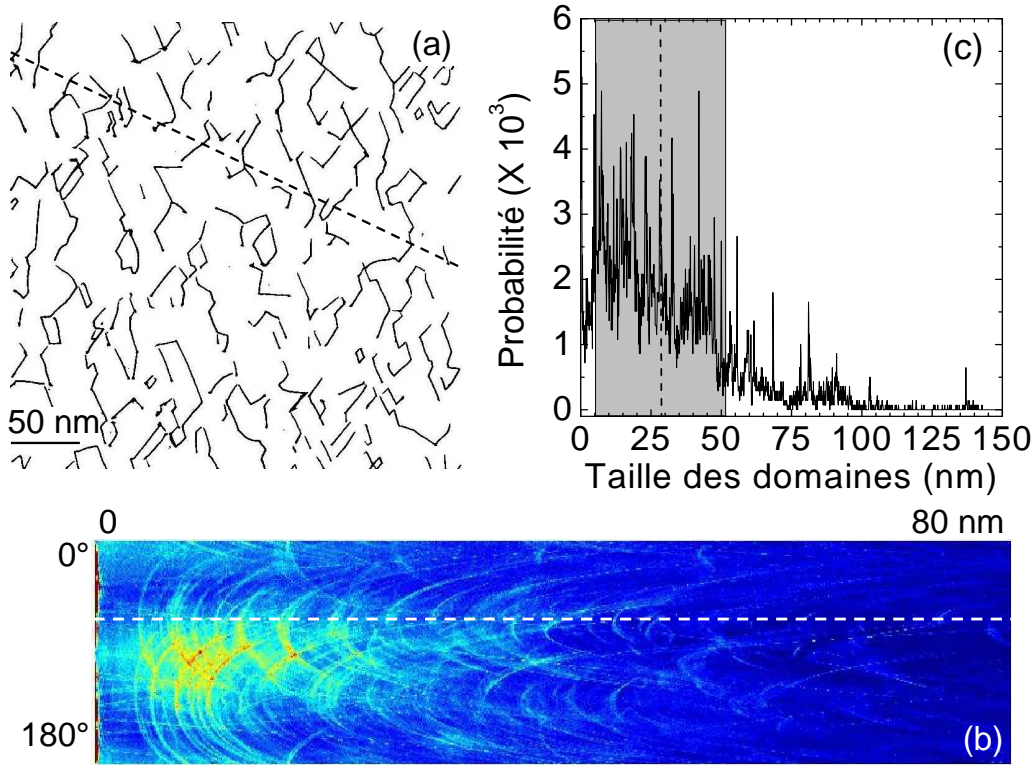


FIG. 3.16 – (a) Exemple d'image binarisée obtenue à partir d'un cliché de microscopie électronique en transmission, réalisée en champ sombre afin de faire apparaître les parois d'antiphase (voir 3.3.1.1). (b) "cartographie" de la statistique des domaines, selon un procédé analogue à celui de la figure 3.15. Chaque arc d'ellipse correspond à une paire d'APB parallèle dans l'image de départ. (c) : répartition des domaines en fonction de leur taille, suivant la direction (arbitraire) indiquée en pointillée dans (a) et (b). Le trait vertical indique la moyenne $\langle D \rangle$ obtenue à partir de cette répartition (28 nm), proche de celle donnée par la méthode de l'interception linéaire (32 nm). La zone grisée correspond à l'intervalle $[\langle D \rangle - \sigma_D, \langle D \rangle + \sigma_D]$, où σ_D est l'écart type de la distribution.

plus vraiment pertinente. Ceci semble être un sérieux problème mais indique en fait la voie à suivre, celle de l'analyse fractale.

Les images obtenues grâce à la microscopie électronique en champ sombre ne permettent pas, en elles-mêmes, l'étude des propriétés statistiques du réseau de parois d'antiphase : il faut pour cela disposer d'une image binarisée, le pixel valant 1 s'il correspond à une APB et 0 sinon. Avec l'aide de D. Bonamy et L. Ponson du SPCSI, nous avons mis au point une procédure de

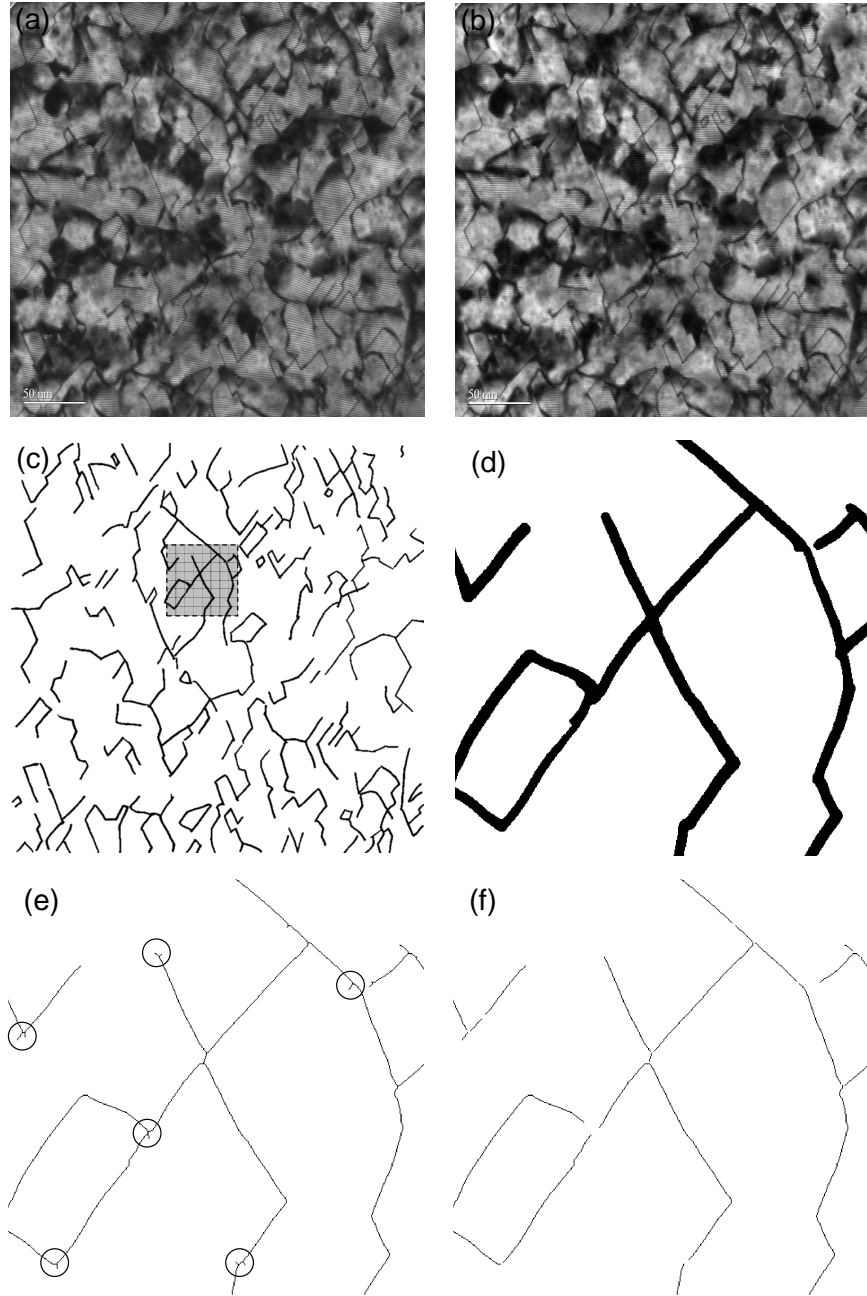


FIG. 3.17 – Traitement d'une image de microscopie électronique. (a) image brute. (b) image obtenue après élimination des moirés et application d'un masque flou. (c) image binarisée, obtenue à partir de la numérisation du réseau de parois dessiné manuellement. (d) détail de l'image précédente, correspondant à la zone grisée. (e) zone précédente après l'opération de squelettisation. Les disques indiquent les artefacts à retirer. (f) zone précédente, après le traitement final retirant les artefacts.

traitement d'image⁹ en quatre étapes, qui sont décrites¹⁰ à la figure 3.17 :

1. **pré-traitement.** Celui-ci se fait en deux temps : on enlève d'abord les moirés, en filtrant les composantes de Fourier correspondantes. Puis on applique un masque flou, qui homogénéise l'image et fait ressortir les détails. On passe alors des figures 3.17 (a) à 3.17 (b).
2. **binarisation.** Il nous a été impossible de mettre au point un algorithme de reconnaissance de forme satisfaisant. Prendre le gradient de l'image donnait des résultats intéressants, mais les moirés éliminés à l'étape précédente ont montré une fâcheuse tendance à réapparaître en toute fin de traitement. Les algorithmes type *ligne de partage des eaux*, souvent efficaces pour séparer une image en ses différentes parties, sont d'autre part inopérants pour notre problème, puisque les domaines ne sont pas fermés. Nous nous sommes donc résolus à réaliser cette opération en partie manuellement, en décalquant le réseau de parois à partir d'une version papier de l'image obtenue à l'issue de l'étape 1, puis en scannant le calque ainsi obtenu. On obtient alors, après seuillage, l'image de la figure 3.17 (c).
3. **squelettisation.** A partir de cette étape, le traitement est purement numérique. La squelettisation est effectuée à l'aide d'une fonction Matlab prédéfinie. Un exemple de résultat, sur une zone de petite taille est donné à la figure 3.17 (e)
4. **nettoyage.** La squelettisation réalisée par Matlab produit des artéfacts dus à l'épaisseur du trait initial. Nous avons donc écrit un petit programme permettant de s'en affranchir. On détecte d'abord les intersections (en comparant le voisinage immédiat d'un pixel avec un ajustement linéaire), ce qui permet de séparer l'image en objets élémentaires. On retire enfin les plus petits de ces objets, qui correspondent dans l'immense majorité aux artéfacts que l'on cherche à éliminer.

A l'issue de cette procédure, on dispose d'une image binaire dans laquelle les APB sont représentées par des traits d'un pixel d'épaisseur. Ceci représente une perte d'information par rapport à l'image originale, étant donné que notre procédure ne fait pas de distinction entre les APB perpendiculaires au plan du film et les autres; cette approximation est acceptable puisque l'on s'intéresse aux propriétés statistiques de l'ensemble des parois d'antiphase.

3.3.1.3 Grandeurs mesurées

9. programmation effectuée sous Matlab®

10. pour des raisons de clarté nous ne présentons pas les images elles mêmes mais leurs négatifs: il est plus simple de distinguer des lignes noires sur fond blanc que le contraire...

3.3.1.3.1 Densité de parois

A l'issue de notre procédure de numérisation, nous avons obtenu une matrice M de taille $n \times n$ telle que

$$M_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{si le pixel correspond à une APB;} \\ 0, & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.24)$$

La manière la plus naturelle de définir la densité de parois d'antiphase d_{APB} consiste alors à poser :

$$d_{\text{APB}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n M_{ij} \quad (3.25)$$

La densité ainsi obtenue est exprimée en pixel^{-1} et doit donc être divisée par la résolution pour obtenir une valeur exprimée en nm^{-1} .

3.3.1.3.2 Dimensions fractales

Comme évoqué au 3.1.4, les moyennes les plus simples ne donnent pas de résultats pertinents quant aux dimensions caractéristiques du "réseau" d'APB, qui est extrêmement irrégulier. Utiliser des méthodes dérivées de la géométrie fractale apparaît alors comme un bon moyen de faire apparaître les éventuelles régularités que peuvent malgré les apparences receler les images de microscopie électronique en champ sombre.

L'algorithme utilisé est basé sur la notion de rayon de gyration, que nous allons dans un premier temps définir. Soient un ensemble de N points matériels de coordonnées (x_i, y_i) , et (x_M, y_M) les coordonnées du centre de gravité de ces points. On appelle rayon de gyration la grandeur :

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ((x_i - x_M)^2 + (y_i - y_M)^2)} \quad (3.26)$$

Si un objet possède un caractère fractal, les différents N et R_g que l'on calcule en considérant des parties de l'objet sont reliés par [136] :

$$N \propto R_g^{d_f} \quad (3.27)$$

l'exposant d_f étant la dimension fractale (*a priori* non entière) de l'objet étudié.

L'implémentation pratique de la méthode comporte trois étapes :

1. **définition des disques.** Cette étape est schématisée à la figure 3.18.

On s'est donné au départ un ensemble de rayons $\{R_D\}$, répartis de

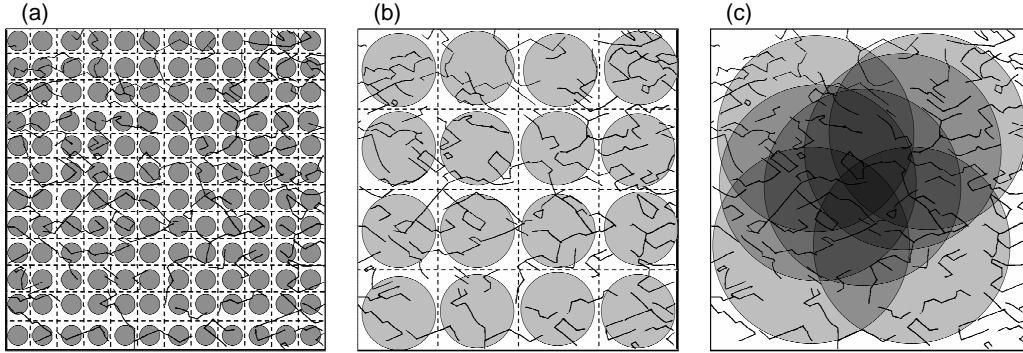


FIG. 3.18 – Principe de la mesure d'une dimension fractale par le calcul du rayon de gyration. Une fois le rayon du disque R_D choisi, l'image de côté A est divisée en carré de côté A/p , où p désigne la partie entière de $A/2R_D$, un disque étant placé au centre de chaque carré élémentaire. Les images (a) et (b) correspondent respectivement aux cas $p = 12$ et $p = 4$. Lorsque p est inférieur ou égal à 3, on ne divise plus l'image, mais on procède comme en (c) : on tire au hasard $k \times E(A^2/R_D^2)$ centres, de telle façon que tout le disque soit inclu dans l'image (le facteur k est destiné à améliorer la statistique)

façon logarithmique. Pour un R_D donné, on découpe l'image de côté A en disques de rayon R_D qui serviront à calculer le rayon de gyration. on distingue deux cas selon la valeur¹¹ de $p = E(A/2R_D)$:

- si $p \geq 4$, on découpe l'image en p^2 carrés. La plupart du temps, $2R_D < A/p$, on dispose donc d'une certaine latitude pour choisir le centre du disque. Ce choix se fait alors par tirage aléatoire, en s'assurant que le disque est bien inscrit dans le carré.
 - si $p \leq 3$, le nombre de disques obtenus par la procédure précédente est faible, et l'image est très imparfaitement recouverte. On ne découpe plus l'image en carrés plus petits, et on s'autorise un tirage au hasard du centre du disque, dans les limites laissant le disque inscrit dans le carré. Le nombre de disques tirés pour ces grandes valeurs de R_D est donné par $E(A^2/R_D^2)$, que l'on multiplie par une constante k afin d'améliorer la statistique.
2. **calcul du rayon de gyration.** Pour chacun des disques choisis, on détermine les pixels qui correspondent à une paroi d'antiphase, et l'on calcule leur nombre et le rayon de gyration de l'ensemble correspondant
 3. **compactage des données.** Les deux étapes précédentes génèrent autant de couples (R_g, N) qu'on a pris de disques, soit environ 20 000. Afin de rendre les données plus aisément manipulables, on cherche tous les R_g qui correspondent à un même N , et l'on calcule leur valeur moyenne R_g^M .

11. la fonction E désigne ici la partie entière

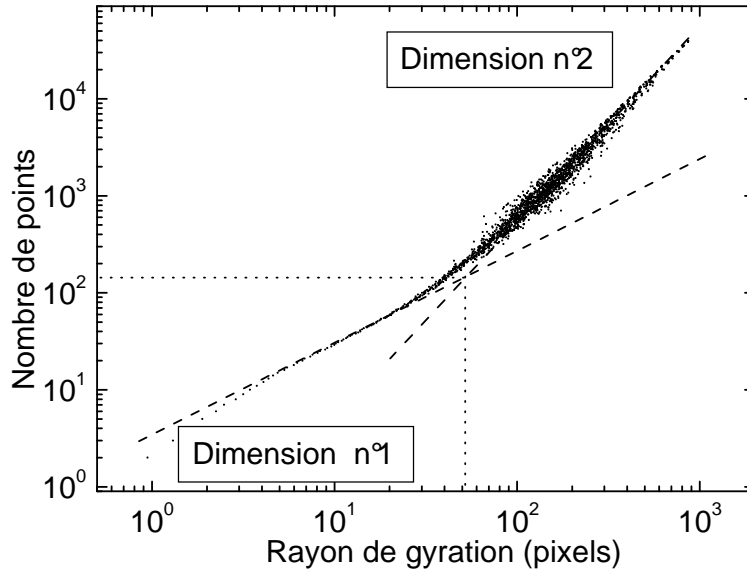


FIG. 3.19 – Exemple de courbe obtenue à l’aide de l’algorithme décrit précédemment. Pour chaque image, on peut déterminer deux lois de puissance, et donc deux dimensions fractales, ainsi que le *cross over* qui caractérise le changement de régime.

La figure 3.19 montre un exemple de courbe donnant N en fonction de R_g^M . On distingue non pas une, mais deux lois de puissance, ce qui est attendu : la première donne la dimension fractale d’une paroi d’antiphase individuelle, tandis que la seconde correspond à l’ensemble des parois. Le *cross over* entre les deux régimes permet de définir la longueur caractéristique des parois d’antiphase. Pour chaque image traitée selon la procédure décrite en 3.3.1.2, on peut donc mesurer six grandeurs : deux exposants de lois de puissance, ainsi que leurs préfacteurs, et les coordonnées du *cross over*

3.3.1.3.3 Directionnalité des parois d’antiphase

La méthode décrite précédemment a le défaut de ne donner aucune information sur l’éventuelle anisotropie du système étudié. On peut pourtant s’attendre, s’agissant de la croissance d’un film épitaxié sur un monocristal, à l’existence de directions privilégiées pour les parois d’antiphase. La méthode de mesure que nous avons utilisée consiste à évaluer la pente de la tangente à l’APB en chaque pixel correspondant à une paroi, et à répartir les valeurs obtenues sous forme d’histogramme. La difficulté de cette procédure réside dans le choix de la taille du voisinage du point qui sera retenu pour déterminer la tangente : s’il est trop petit, seules un petit nombre de configurations, et donc de valeurs de l’angle, seront possibles. S’il est trop grand, l’APB peut ne plus être rectiligne dans tout le voisinage. Ceci explique l’aspect très irrégulier des courbes obtenues même après lissage.

3.3.2 Résultats

Pour réaliser cette étude, nous avons à disposition des séries d'images réalisées sur quatre échantillons, d'épaisseurs réparties de manière à peu près logarithmique : 8, 15, 32 et 50 nm. Une variabilité certaine provient de l'absence de statistique pour une épaisseur donnée : les grandeurs que nous souhaitons mesurer dépendent du déroulement de la croissance, toujours imparfaitement connu, en plus de l'épaisseur déposée. L'étude systématique d'un grand nombre d'échantillons s'est révélée impossible, notamment en raison du volume de travail- titanesque - de microscopie électronique qu'elle aurait représenté. Pour chacun des échantillons, deux images ont été traitées suivant les procédures décrites en 3.3.1.3

3.3.2.1 Densité de parois

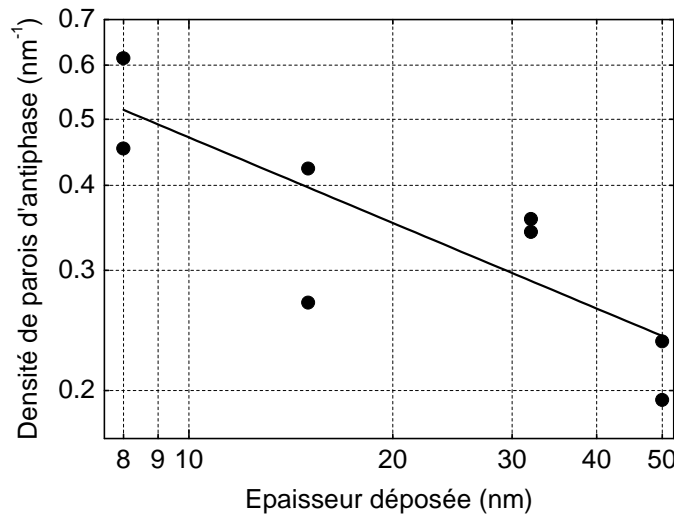


FIG. 3.20 – Densité d'APB en fonction de l'épaisseur déposée (échelle log-log). Le trait plein est un ajustement en loi de puissance, avec un exposant 0.4 ± 0.1

L'évolution de la densité de parois d'antiphase en fonction de l'épaisseur du film est donnée à la figure 3.20. On obtient un ajustement assez bon à l'aide d'une loi de puissance, l'exposant valant -0.4 ± 0.1 . Ce dernier est légèrement inférieur à celui extrait par W. Eerenstein à partir de sa mesure de taille de domaine [103], mais les deux mesures sont compatibles dans leurs barres d'erreur respectives. Notre mesure a cependant l'avantage d'être *directe*.

3.3.2.2 Directionnalité des APB

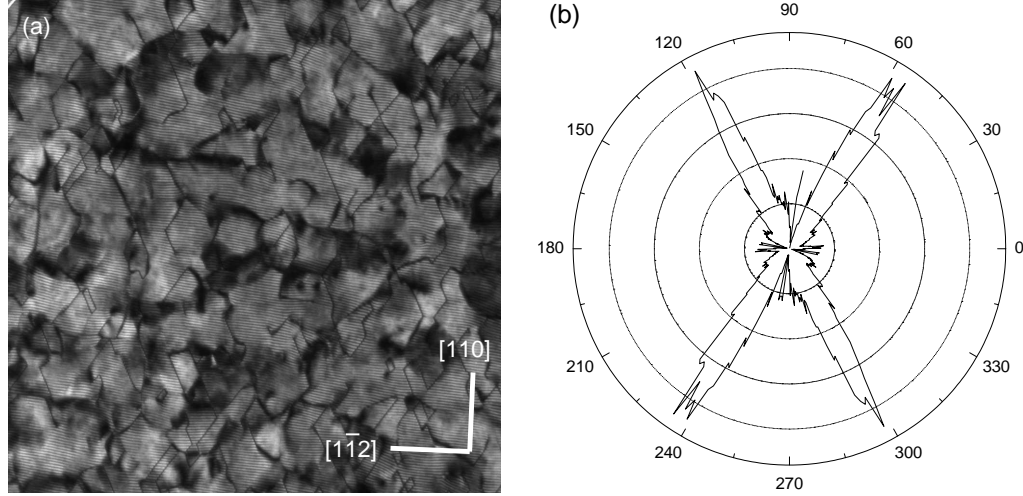


FIG. 3.21 – Exemple de répartition angulaire des direction d'APB. (a) : image brute. (b) courbe (lissée) donnant la répartition des tangentes aux APB. L'origine des angles correspond à la direction $[1\bar{1}2]$ indiquée en (a).

Le caractère cristallin des films déposés, ainsi que du substrat, laisse présager l'existence de directions privilégiées dans le réseau d'APB. La figure 3.21 montre que c'est bien le cas, les directions des APB se répartissant suivant deux lobes bien définis, à 60° l'un de l'autre (toutes les images traitées montrent un comportement similaire). Il peut apparaître surprenant que la répartition des directions ne respecte pas la symétrie 3 du système. Toutefois, seulement les deux tiers des APB sont visibles sur la figure 3.21 (a), les parois de vecteurs de décalage $[110]$ n'apparaissant pas. Ainsi le lobe "manquant" pourrait être observé sur une image de la même zone prise selon un autre vecteur de décalage. On voit donc apparaître une très forte corrélation entre vecteurs de décalage et directions des APB : sur une vue plane, les APB apparaissent perpendiculaires à leur vecteur de décalage, suivant une direction de type $\langle 11\bar{2} \rangle$. Cette orientation perpendiculaire peut toutefois n'être qu'apparente, puisque nous ne voyons que le réseau projeté [87]. Cette corrélation entre direction des APB et vecteur de décalage a déjà été observée pour les échantillons déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [87], mais la situation est différente lorsque le substrat est MgO [86].

3.3.2.3 Dimensions fractales et longueur caractéristique

La figure 3.22 montre pour chacun des échantillons étudiés un exemple de courbes obtenues à l'aide de la procédure décrite en 3.3.1.3.2. L'ensemble des

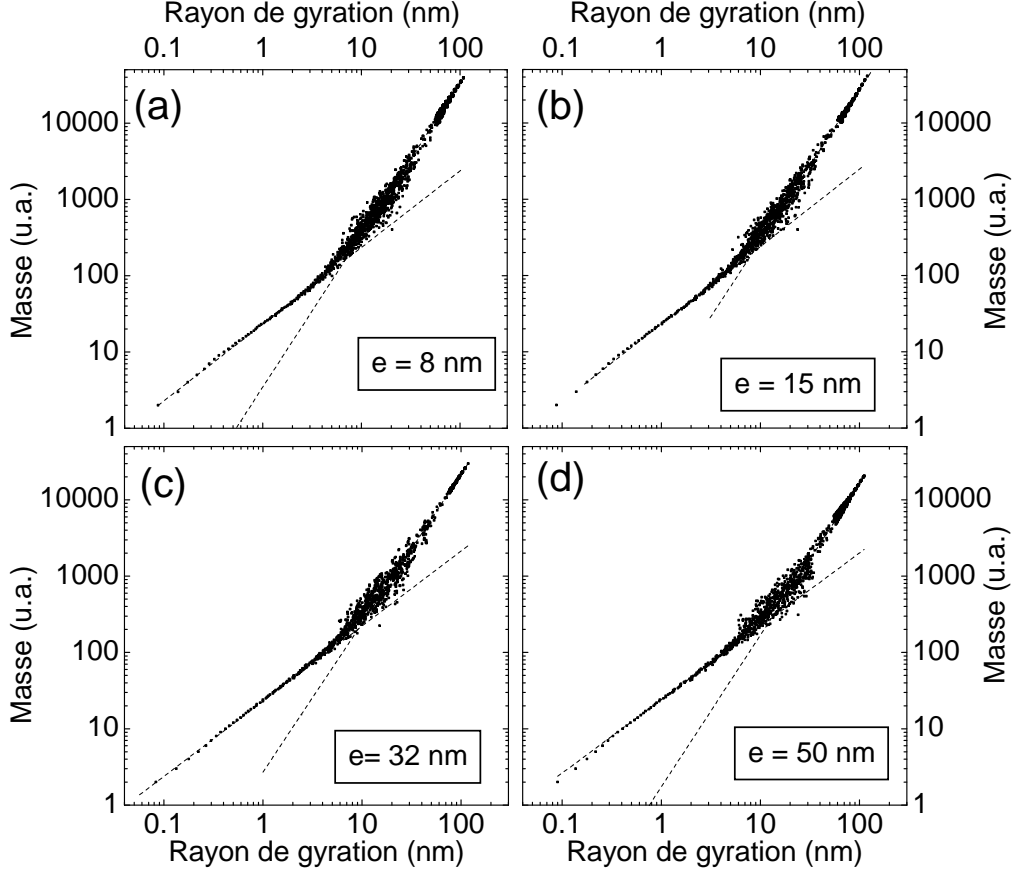


FIG. 3.22 – Détermination des dimensions fractales des réseaux d'APB d'échantillons d'épaisseurs différentes. Les lignes pointillées correspondent aux ajustements en loi de puissance

résultats est donné au tableau 3.1. On constate une très grande similitude des comportements entre les différents échantillons : la dimension avant cross-over est proche de 1 (souvent légèrement supérieure). Une telle dimension est caractéristique de l'objet unidimensionnel qu'est l'APB individuelle. La dimension après cross over, qui caractérise la géométrie de l'ensemble du réseau d'APB est proche de 2, et ne dépend pas de l'épaisseur déposée (et donc du temps de croissance). Elle est attendue également aux tous premiers instants de la croissance.

En effet si l'on suppose une répartition aléatoire des sites de nucléation sur le substrat, et une croissance isotrope des îlots, on peut simuler très simplement le réseau de parois d'antiphase formées à l'issue de la croissance de la première monocouche. Il s'agit de tirer un certain nombre de points au hasard, et d'en prendre le réseau de Voronoï, qui délimite les domaines plus

| Epaisseur | d_1 | d_2 |
|-----------|-------|-------|
| 8 | 1.01 | 2.00 |
| | 1.05 | 1.99 |
| 15 | 1.09 | 2.02 |
| | 1.05 | 2.10 |
| 32 | 1.02 | 1.95 |
| | 0.98 | 1.97 |
| 50 | 0.96 | 1.99 |
| | 1.01 | 1.96 |

TAB. 3.1 – Dimensions fractales avant cross-over (d_1) et après cross-over (d_2) pour les quatre films étudiés. Deux images ont été traitées par échantillon; les dimensions fractales sont arrondies à 0.01 près. L'erreur statistique sur l'évaluation de d_1 (resp. d_2) est de l'ordre de 0.15 (resp. 0.05)

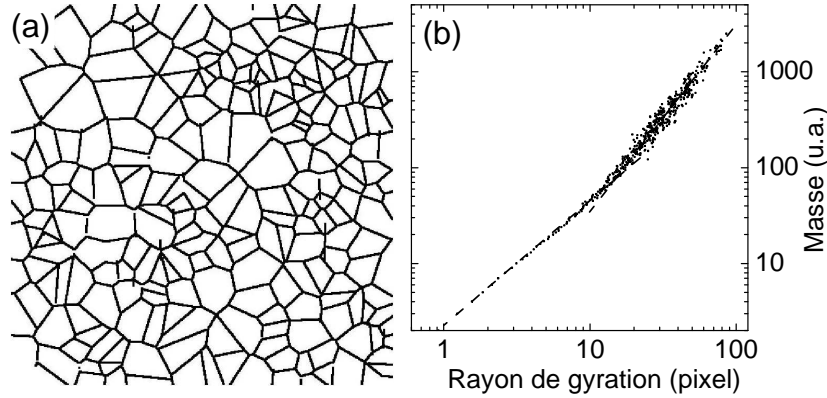


FIG. 3.23 – (a) réseau de Voronoï d'un ensemble de 250 points aléatoirement répartis sur une image 500×500 pixels. (b) dimensions fractales correspondantes

près d'un point de nucléation que de tous les autres. La figure 3.23 montre un exemple d'un tel réseau obtenu à partir d'un tirage aléatoire de la position de 250 points sur une image 500×500 pixels. En appliquant la procédure décrite en 3.3.1.3.2 on obtient la même dimension 2 au delà du cross over que pour les images expérimentales. Cette dimension est donc constante au cours du temps et trouve son origine à l'instant initial dans un phénomène, la nucléation et croissance des domaines sur le substrat, qui exclut toute auto-organisation du système. En d'autres termes, le caractère fractal du système tout au long de la croissance n'est pas la signature d'un phénomène critique en général observé dans les phénomènes de croissance de films minces [137]. Comme on le verra par la suite, l'évolution de la géométrie des APB est dictée par le phénomène de maturation, qui est une théorie cinétique de

l'évolution vers l'équilibre thermodynamique d'un ensemble de grains.

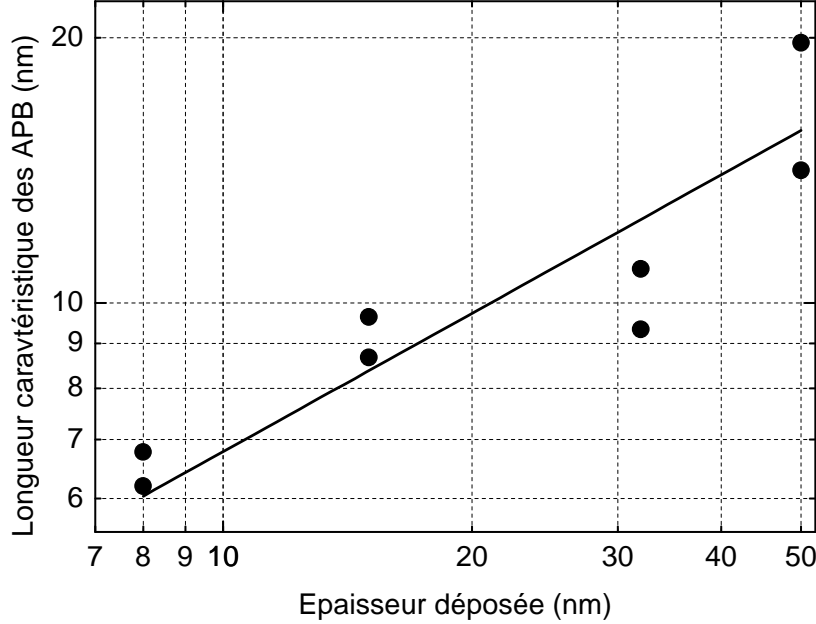


FIG. 3.24 – Longueur caractéristique des APB en fonction de l'épaisseur déposée. Les exposants sont fixés pour les ajustements à 1 avant le crossover et 2 après. La ligne est un ajustement en loi de puissance, avec un exposant 0.5

L'analyse fractale effectuée sur nos images peut donc nous servir à mesurer précisément une longueur caractéristique des APB qui correspond d'après l'analyse précédente au cross-over entre les deux régimes; d'un point de vue pratique, on impose les deux dimensions, 1 en deçà le crossover et 2 au delà et on définit la longueur caractéristique D_0 d'une APB comme le rayon de gyration au crossover. La figure 3.24 donne D_0 en fonction de l'épaisseur déposée. Les images de l'échantillon le plus épais, qui montrent un petit nombre d'APB, ne permettent pas de définir D_0 de façon aussi précise que pour les échantillons plus minces. Pour ces derniers, D_0 est défini à environ 10 % près, ce qui est significativement meilleur que la méthode d'interception linéaire utilisée jusqu'ici. L'ajustement en loi de puissance conduit à un exposant 0.5 ± 0.15 . Il est par ailleurs à noter que l'exposant obtenu ici est cohérent avec celui caractérisant la densité de paroi, mesuré indépendamment : des arguments géométriques simples montrent que les exposants décrivant D_0 et d_{APB} doivent être opposés.

Ce comportement est attendu pour tout phénomène de maturation de parois d'antiphases [118, 119] et plus généralement de grains [138, 139]. Il convient toutefois de noter que le *moteur* de la diffusion des APB n'est pas

l'excès d'énergie libre (autrement dit la tension de surface) dû aux APB : les théories se basant sur cette idée ont été invalidées expérimentalement, à partir de mesures sur FeAl et Fe_3Al proche de leur température critique [119, 140]; la vitesse de diffusion des APB ne suit alors absolument pas le comportement critique de la tension de surface. Si le murissement résulte bien d'un phénomène de diffusion, celui-ci concerne les atomes individuels et non les APB dans leur ensemble.

Quoi qu'il en soit, le modèle unidimensionnel développé au 3.2.1.1 montre ici ses limites : les exposants mesurés dans cette partie ne sont pas compatibles avec la variation du paramètre b obtenue à la figure 3.10 (page 64). Ceci provient sans doute du caractère très irrégulier du réseau d'APB, les jonctions de trois parois d'antiphase peuvent engendrer des situations de frustration magnétique, débouchant sur une configuration des spins bien plus compliquée que celle prédite par le modèle.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué les parois d'antiphase, défaut structural présent dans les films épitaxiés de Fe_3O_4 , et taché de dégager l'influence de ce type de défaut sur les propriétés physiques des films minces que nous souhaitons utiliser dans des dispositifs d'électronique de spin.

Un modèle unidimensionnel a par ailleurs été développé afin d'expliquer le magnétisme et le magnéto-transport des films de Fe_3O_4 . Celui-ci reproduit remarquablement l'allure des courbes de première aimantation, et assez bien les courbes de magnéto-résistance. Nous avons également utilisé une méthode d'analyse fractale pour estimer la taille des domaines d'antiphase et la densité d'APB. La densité d_{APB} évolue comme $t^{-0.4}$ et la taille caractéristique D_0 comme $t^{0.5}$, où t désigne l'épaisseur du film.

Le lien entre les paramètres d'ajustement des données de magnétisme et de transport et la densité de paroi d'antiphase n'est donc pas aussi direct que ce que l'on pourrait *a priori* le supposer : les loi de puissance obtenues pour d_{APB} et D_0 ne se retrouvent pas, pour le paramètre b qui décrit le magnétisme. Cet écart provient sans doute du caractère extrêmement irrégulier du réseau d'APB, qui rend très difficile le passage du comportement d'une chaîne isolée à celui du film dans son entier.

Chapitre 4

Transition de Verwey et dynamique lente de l'aimantation dans les films de Fe_3O_4

La transition de Verwey dans le Fe_3O_4 a intrigué un grand nombre de physiciens depuis près d'un siècle. Il s'agit en effet d'un phénomène extrêmement brusque (pour les monocristaux tout au moins) et difficile à modéliser : le Fe_3O_4 apparaît comme un prototype de matériau dans lequel l'énergie des corrélations électroniques, l'interaction électron-phonons et l'énergie cinétique des porteurs sont du même ordre de grandeur. Le phénomène se révèle par ailleurs très sensible à la préparation (contraintes, stœchiométrie, défauts) de l'échantillon.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la transition de Verwey dans les films de Fe_3O_4 élaborés au laboratoire. L'objectif *initial* était de répondre à deux questions simples :

- la transition de Verwey, et en particulier la température de transition T_V , peut-elle être un bon indicateur de la qualité des films élaborés au laboratoire ?
- comment la taille finie des échantillons affecte-t-elle la transition ?

Au vu de certaines mesures exploratoires de magnétisme, nous avons été amené à étudier également la dynamique lente de l'aimantation des échantillons de Fe_3O_4 . Ce chapitre tentera donc de plus de répondre aux questions suivantes :

- que se passe-t-il du point de vue magnétique pour les films ultraminces de Fe_3O_4 ? Peut-on parler de superparamagnétisme ou faut-il chercher un terme plus approprié ?
- comment ce comportement évolue-t-il lorsqu'on augmente l'épaisseur

des films? Disparaît-il totalement ou bien survit-il en partie?

- quelle est la taille caractéristique des particules responsables de ce comportement particulier? Correspondent-elles aux domaines d'antiphase?

4.1 Introduction

4.1.1 Transition de Verwey

4.1.1.1 Manifestations macroscopiques

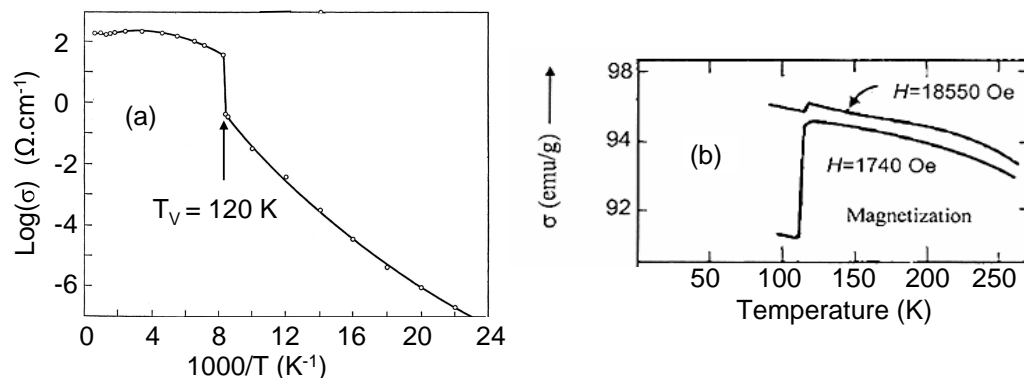


FIG. 4.1 – Manifestations macroscopiques de la transition de Verwey. (a) résistivité d'un monocristal de Fe_3O_4 en fonction de la température (d'après [21]) (b) Aimantation d'un monocristal naturel de Fe_3O_4 , en fonction de la température (d'après [28])

Les premiers articles¹ relatant un comportement anormal de la magnétite à basse température datent de près d'un siècle². Pendant les quatre décennies qui ont suivi, l'ensemble des phénomènes *macroscopiques* caractérisant la transition ont été découverts, le plus spectaculaire d'entre eux étant un saut de deux ordres de grandeur de la résistivité aux environs³ de 120 K [29], représenté à la figure 4.1 (a). La transition est donc du premier ordre au sens de Landau, du moins dans le cas des monocristaux stœchiométriques. La définition de la transition de Verwey n'est complète que lorsque l'on ajoute que cette transition *électrique* est corrélée à une transition *structurale* que

1. le lecteur pourra trouver une synthèse très complète et chronologique des différents travaux réalisés jusqu'en 2002 à la référence 55.

2. mesures de susceptibilité initiale par Renger en 1913 au cours de sa thèse, réalisée sous la direction de ... Pierre Weiss et Albert Einstein!

3. en toute rigueur T_V vaut 125 K pour les monocristaux *parfaits*, que peu de groupes sont cependant capables de synthétiser.

nous décrirons en 4.1.1.3. L'interprétation classique du phénomène [29–31] fait appel à la notion d'*ordre de charge* évoquée en 4.1.1.4.

Bien qu'étant la plus spectaculaire, la discontinuité de résistivité n'est pas la première anomalie rapportée concernant le comportement du Fe_3O_4 autour de 120 K. Weiss et Forrer ont en effet mis en évidence dès 1929 [28] un saut, discontinu lui aussi, de l'aimantation de la magnétite (voir figure 4.1 (b)). La discontinuité est faible- de l'ordre de quelques % au plus⁴- et dépend fortement du champ appliqué pendant la mesure : elle est maximale pour des champs modérés ($H \sim 1$ kOe) et disparaît pratiquement pour les champs forts ($H > 20$ kOe).

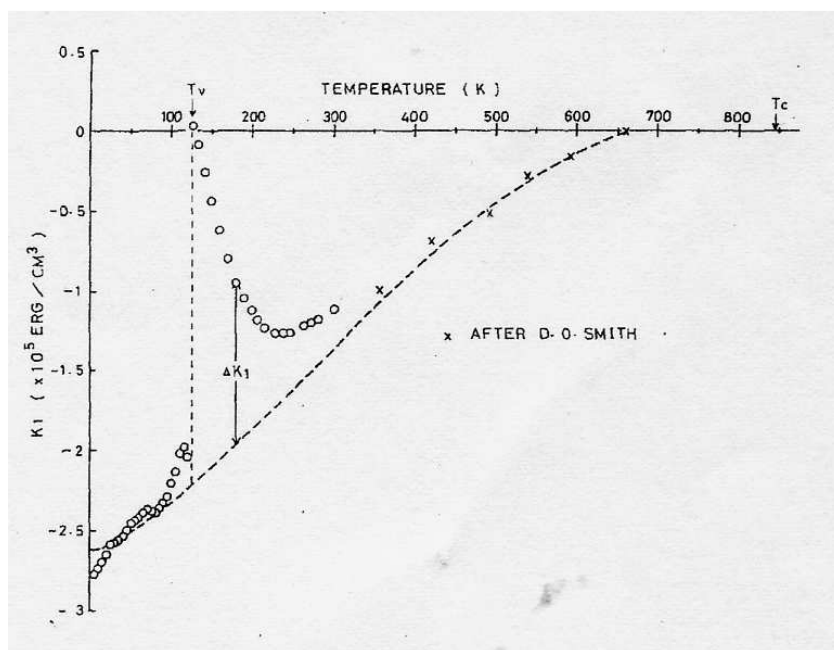


FIG. 4.2 – Dépendance en température de la constante d'anisotropie cubique K_1 (d'après la ref. 141).

D'autre part, l'anisotropie magnétique est également affectée par la transition de Verwey, comme le montre la figure 4.2. *Deux* phénomènes surviennent lorsque l'on refroidit un échantillon en dessous de T_V : K_1 s'annule en une température (parfois notée T_K) un peu supérieure à T_V , à l'issue d'une évolution très progressive entamée à 250 K; puis K_1 connaît une discontinuité [141], qui accompagne le changement d'axe facile, qui passe de $[111]$ à $[100]$ [32]. D'une manière générale (et nous le retrouverons à propos de nos échantillons), ces aspects magnétiques de la transition apparaissent souvent plus "robustes" que ceux liés au transport : un échantillon ne montrant aucune anomalie de

4. il s'agit ici de courbes obtenues après refroidissement sous champ (FC)

résistivité peut montrer une discontinuité d'aimantation, alors que la réciproque est rarement vraie.

La capacité calorifique du Fe_3O_4 connaît également une anomalie marquée à T_V , sous la forme d'un pic très étroit [36]. Celui-ci permet de remonter à la variation d'entropie au cours de la transition, qui vaut 5.5 J.K^{-1} par mole de Fe_3O_4 . Cette valeur étant incompatible avec une transition ordre-désordre totale (qui supposerait une valeur deux fois plus élevée), elle constitue une contrainte forte pour les modèles qui se proposent de décrire la transition de Verwey en terme d'ordre de charge.

4.1.1.2 Sensibilité aux paramètres structuraux et chimiques

Les nombreuses études sur les monocristaux montrent que la transition de Verwey est *extrêmement* sensible aux défauts structuraux, à la non-stœchiométrie et à l'éventuel dopage des échantillons mesurés. La littérature ancienne⁵ rapporte de nombreux effets qui se sont révélés être des artéfacts dus à l'imperfection des cristaux étudiés. En particulier, les expériences révélaient la présence d'un second pic de C_P 6 K en dessous du premier, et aussi la présence d'une autre anomalie à 10 K. Ces deux effets sont inexistantes dès lors que les cristaux ont été recuits avec soin, afin d'éviter toute non-stœchiométrie et de relâcher les contraintes internes [35, 36].

En se limitant aux monocristaux préparés avec précaution, on voit se dégager une relation très étroite entre température de transition T_V et composition des échantillons, comme le montre la figure 4.3 : T_V apparaît comme une fonction affine par morceaux de la sous-stœchiométrie δ [143], du dopage en zinc x , en titane y ou en aluminium z (la tendance étant moins nette dans ce dernier cas) [142]. Pour les faibles écarts à la magnétite idéale, la transition demeure du premier ordre au sens de Landau, mais est du second ordre au delà d'une valeur critique de $3\delta_c$, x_c et y_c valant environ 0.012. La température de transition chutant de plus de 120 à environ 110 K lorsque l'écart à la stœchiométrie passe de 0 à δ_c , la mesure de T_V peut être une méthode, indirecte mais extrêmement précise, de mesure de la non-stœchiométrie de Fe_3O_4 .

La transition de Verwey est également affectée par la pression à laquelle est soumis l'échantillon. Les difficultés expérimentales rencontrées pour appliquer une pression très élevée de façon rigoureusement hydrostatique ex-

5. une rupture a eu lieu à l'issue de la conférence organisée par N.F. Mott sur le sujet en 1979 : à partir de cette date, un consensus s'est établi sur la nécessité de travailler à partir d'échantillons *synthétiques* quasi-parfaits de Fe_3O_4 . Les études sur les monocristaux naturels ont continué après cette date, mais en se rattachant à une autre branche de la science : la géologie.

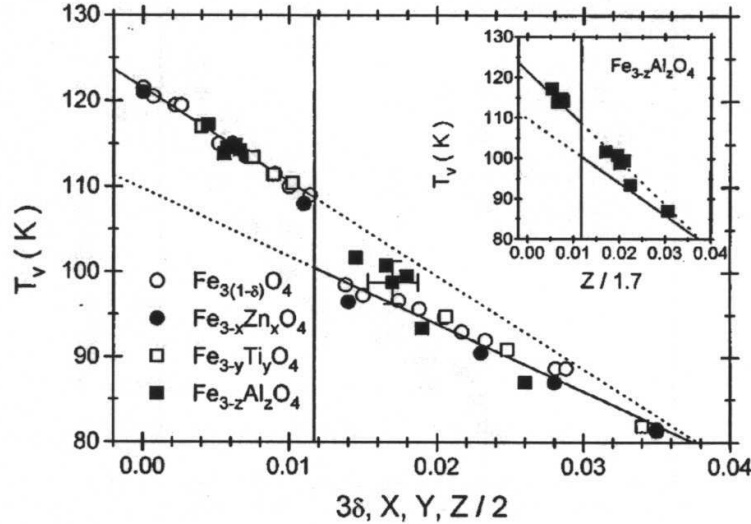


FIG. 4.3 – Température de transition T_V en fonction de la non stœchiométrie (δ) et du dopage en Zn (x), Ti (y) ou Al (z). D'après la référence 142

pliquent les désaccords rencontrés dans la littérature : Rozenberg *et al.* obtiennent [144] une courbe donnant T_V en fonction de la pression appliquée dont l'allure est très similaire à celle de la figure 4.3, tandis que Todo *et al.* constatent [145] la disparition de la transition au delà de 8 GPa. Ils observent également un comportement *métallique* de la résistivité au delà de cette pression seuil. Bien que leur effet exact ne soit pas encore connu avec certitude, on peut cependant retenir que les contraintes appliquées à l'échantillon influencent la transition.

4.1.1.3 Structure

Un des aspects les plus caractéristiques de la transition de Verwey est la simultanéité d'une transition électronique et d'une transition structurale. Le groupe d'espace pour $T < T_V$ est longtemps resté indéterminé : l'observation de l'effet magnétoélectrique impose un groupe d'espace non centrosymétrique [146] mais les aspects magnétiques [32] et volumétriques [38] de la transition amènent à favoriser une structure orthorhombique, et des structures rhomboédriques ont également été proposées. Il a cependant été admis à la fin des années 70 que la maille basse température du Fe_3O_4 est monoclinique.

L'étude de référence en la matière est celle d'Iizumi *et al.* (référence 39), réalisée sur un monocristal par diffraction de neutrons. La magnétite, en dessous de T_V est *presque* orthorhombique ($\beta = 90.2^\circ$), ce qui complique

la tâche du cristallographe et explique que les positions exactes des atomes dans la maille ne soient toujours pas connues avec précision à ce jour. Ce faible écart entre les structures haute et basse températures entraîne de plus la formation de mâcles si le refroidissement en dessous de T_V est effectué sans précaution : la structure cubique dispose de six orientations pour se transformer en structure monoclinique. L'application d'un fort champ magnétique suivant un axe $[001]$ pendant le refroidissement permet d'imposer l'axe c de la structure monoclinique [39, 147] et ainsi d'empêcher la formation de ces mâcles.

Les phonons jouent un rôle prépondérant dans la transition de Verwey, comme le montre sans ambiguïté l'effet isotopique rapporté par Terukov *et al.* [148] : pour un échantillon où 43 % des atomes d'oxygène sont sous la forme de l'isotope stable ^{18}O , T_V *augmente* de 6 K par rapport à un monocristal de référence ne contenant que du ^{16}O . Plus précisément, la modification de structure de Fe_3O_4 à la transition peut être vue comme la condensation (c'est à dire l'annulation de la fréquence de vibration) d'un ou plusieurs modes de phonons qui entraîne l'apparition d'une distortion statique du réseau. Les études de diffraction de neutrons [39, 40, 149–152], montrent que la transition de Verwey résulte en grande partie de la condensation à T_V d'un mode particulier de phonon, noté $\Delta_5^{(1)}$, de vecteur d'onde⁶ $\vec{q} = (0, 0, \frac{1}{2})$, correspondant à une distortion dirigée selon l'axe \vec{c} . D'autres modes sont toutefois requis pour que le mode $\Delta_5^{(1)}$ puisse se condenser en une modulation commensurable avec le réseau direct [39, 152].

4.1.1.4 Ordre de charge

L'interprétation *classique* de la transition de phase subie par le Fe_3O_4 aux environs de 120 K en terme d'ordre de charge a permis à Verwey de laisser son nom au phénomène. Une partie du succès de cette idée provient sans doute du fait que Verwey, en postulant l'existence d'un *certain* ordre de charge [29], s'est dans un premier temps abstenu de définir explicitement celui-ci.

L'existence d'un ordre de charge semble pourtant contredite par deux remarques simples :

- la variation d'entropie de $5.5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ mesurée à la transition [36] vaut moins de la moitié de la valeur attendue pour une transition ordre-désordre totale selon une analyse combinatoire simple⁷ ($2R \ln 2 = 11.5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

⁶. les coordonnées sont définies par rapport à la maille cubique (phase haute température) du Fe_3O_4

⁷. basée sur la formule de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$

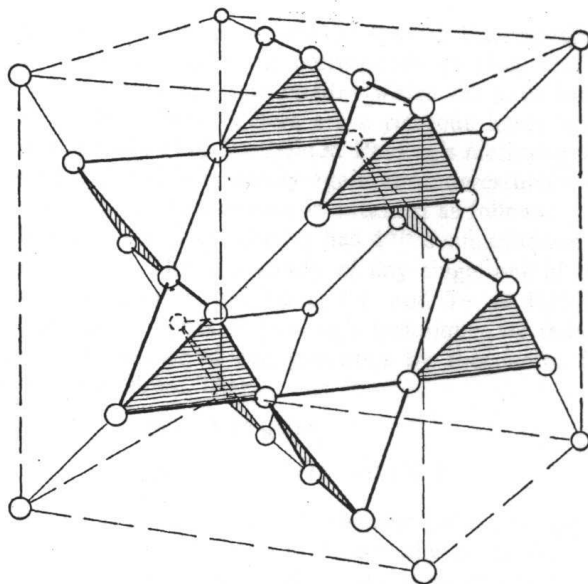


FIG. 4.4 – Réseau formé par les ions fer en sites octaédriques dans Fe_3O_4 . Ceux-ci se regroupent en tétraèdres, en contact par un de leurs sommets : c'est le réseau pyrochlore. Le *critère d'Anderson* consiste à supposer que chaque tétraèdre est composé de deux ions Fe^{2+} et deux ions Fe^{3+} .

- la température de transition est inférieure de deux ordres de grandeur à l'énergie coulombienne totale attribuée à l'ordre de charge (2-3 eV $\sim 10^4$ K).

C'est à Anderson qu'il est revenu de lever ces contradictions [153], en introduisant *deux* échelles d'ordre et la notion d'*ordre à courte distance*. Les sites octaédriques de la maille spinelle forment un réseau pyrochlore, représenté à la figure 4.4. Le *critère d'Anderson* consiste à supposer que chacun des tétraèdres de la figure 4.4 comporte deux ions Fe^{2+} et deux ions Fe^{3+} . Anderson propose ensuite que seul l'ordre à grande distance est détruit lorsque la température devient supérieure à T_V , l'ordre à courte distance étant seulement légèrement affecté. L'entropie d'un système respectant parfaitement l'ordre à courte distance est non nulle, et évaluée par Anderson à $R \ln(3/2) = 3.37 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur étant supposée sous estimée, l'accord avec l'expérience est relativement bon [153]. Anderson explique également la faiblesse de T_V par rapport à l'énergie coulombienne par le fait que cette dernière est principalement due à l'ordre à courte distance. La destruction de l'ordre à grande distance ne fait alors disparaître qu'une fraction de l'énergie coulombienne totale, ce qui est compatible avec une température de transition de 120 K. Le critère d'Anderson était jusqu'à très récemment universellement accepté, puisqu'en plus d'expliquer les contradictions précédemment

évoquées, il présentait l'avantage de réduire le nombre d'ordres de charge possibles à 10 [42].

Malgré ce long consensus, la notion d'ordre de charge a été récemment remise en cause par les travaux du groupe de J. García [46–49], qui contestent l'existence de tout ordre de charge. Ces résultats vont cependant à l'encontre des études (RMN et Mössbauer) portant sur l'environnement local des ions fer qui ont accrédité l'idée de l'existence d'une forme d'ordre, aux moins aux temps caractéristiques de ces mesures [43, 51, 52, 154, 155]. Les études RMN les plus récentes distinguent même 16 sites octaédriques différents pour $T < T_V$, soit autant que de sites dans la maille élémentaire. Par ailleurs, les résultats de García *et al.*, basés sur la diffraction anormale des rayons X, ont été contredits à partir de la même technique par Wright *et al.* [40, 50]; ces auteurs suggèrent toutefois un schéma assez éloigné de celui accepté jusque là, puisque les modèles d'ordre qu'ils proposent ne vérifient pas le critère d'Anderson et que la différence de valence entre les ions fer ($0.2 e$) est bien inférieure à la charge de l'électron. Ce dernier comportement semble, au vu de plusieurs études récentes (rendues possibles par les progrès des lignes de diffraction sur les installations de rayonnement synchrotron) être commun à un grand nombre d'oxydes à ordre de charge tels que NaV_2O_5 ou $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ [156–158]. La représentation en termes d'ions à valence entière bien définie (Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le cas du Fe_3O_4) est vraisemblablement trop schématique.

4.1.1.5 Modélisation du transport dans Fe_3O_4

La transition de Verwey a été, pratiquement dès l'origine, associée à un changement important des propriétés de transport du Fe_3O_4 . Il est donc naturel de s'interroger sur les processus *microscopiques* gouvernant le transport. L'approche théorique la plus aboutie utilise un hamiltonien proche de celui de Hubbard [159, 160], à deux différences près :

- on considère des orbitales d , et non s . Le champ cristallin lève cependant partiellement la dégénérescence des orbitales d , et compte tenu de l'état haut spin de chaque ion et de l'alignement ferromagnétique de l'ensemble des cations en site octaédrique, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne se distinguent que par la double occupation ou non d'une orbitale singulet (voir 1.2.2 page 18). On est donc amené à considérer un hamiltonien *sans spin*⁸.
- on considère la répulsion coulombienne *intersite* et non *intrasite*. La très forte répulsion coulombienne intrasite est prise en compte par l'absence du spin des porteurs dans le hamiltonien.

8. ces modèles font donc l'*hypothèse* que le Fe_3O_4 est demi-métallique...

L'expression la plus générale du hamiltonien sans spin est alors :

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} t_{i\alpha,j\beta} C_{i\alpha}^\dagger C_{j\beta} + U_{i\alpha,j\beta} n_{i\alpha} n_{j\beta} \quad (4.1)$$

où i et j désignent les noeuds du réseau, α et β les positions dans la maille élémentaire (il y a 4 sites octaédriques par maille). $C_{i\alpha}^\dagger$ et $C_{i\alpha}$ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'une particule dans le site $i\alpha$ (fonctions de Wannier), et $n_{i\alpha}$ est l'opérateur nombre associé; $U_{i\alpha,j\beta}$ et $t_{i\alpha,j\beta}$ désignent respectivement l'énergie de répulsion coulombienne et l'intégrale de transfert entre les sites $i\alpha$ et $j\beta$.

Les premiers travaux théoriques, publiés par Cullen et Callen [65], ne considéraient qu'un seul terme de répulsion coulombienne (entre premiers voisins), et un terme d'énergie cinétique. Une amélioration importante a été obtenue par Ihle et Lorenz en considérant aussi les seconds voisins, et donc deux termes de répulsion coulombienne [161]. Dans ce modèle, les porteurs forment des bandes étroites en dessous de T_V (voir figure 4.5); la bande de valence et la bande de conduction sont séparées de $2U_1$ (où U_1 désigne la répulsion coulombienne entre premiers voisins), le potentiel chimique étant au milieu de la bande interdite. Au passage de T_V l'ordre à longue distance est brusquement détruit, ce qui s'accompagne d'une diminution sensible de l'ordre à courte distance qui reste cependant important. Ce changement d'ordre entraîne l'apparition d'une nouvelle bande au niveau du potentiel chimique. La bande interdite est alors réduite brusquement de moitié, et la conduction reste thermiquement activée.

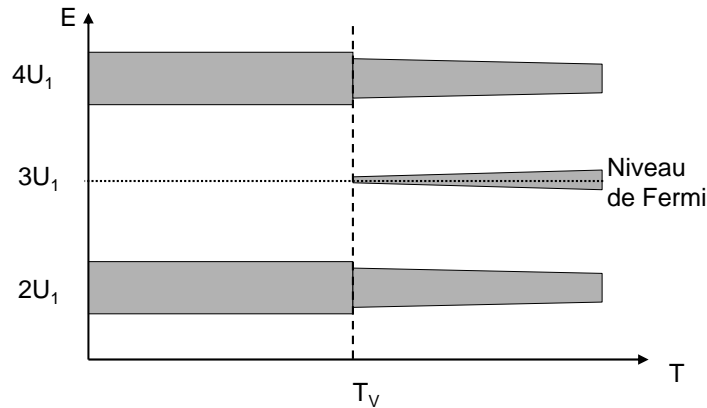


FIG. 4.5 – Structure de bande schématique en fonction de la température, d'après le modèle d'Ihle-Lorenz. Le chauffage au dessus de T_V se traduit par l'apparition d'une bande étroite au niveau de Fermi.

Le rôle joué par les phonons dans la transition [148] suggère de modéliser le transport à l'aide de polarons. Ceux-ci correspondent à la quasiparticule

constituée d'un électron et de la région du matériau qu'il polarise électriquement. Un polaron est dit grand si le rayon r_p de cette dernière est supérieur au pas du réseau et petit dans le cas contraire. Ihle et Lorenz ont ainsi construit progressivement un modèle décrivant la transition de Verwey en terme de *small polarons* [56, 57, 162–164]. Tous calculs faits, on aboutit alors au hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\text{IL}} = & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} \tilde{n}_i \tilde{n}_j - E_b \sum_i \tilde{n}_i + \sum_{\vec{q}\nu} \hbar \omega_{\vec{q}\nu} \tilde{b}_{\vec{q}\nu}^\dagger \tilde{b}_{\vec{q}\nu} \\ & - t \sum_{\langle i,j \rangle} \varphi_{ij} \tilde{C}_i^\dagger \tilde{C}_j \end{aligned} \quad (4.2)$$

où $\tilde{b}_{\vec{q}\nu}^\dagger$ et $\tilde{b}_{\vec{q}\nu}$ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde \vec{q} sur la branche ν , et $\omega_{\vec{q}\nu}$ la pulsation du mode correspondant. Les U_{ij} sont les énergies d'interaction effectives entre small polarons, E_b l'énergie de liaison maximale, obtenue dans la limite des électrons parfaitement localisés ($t=0$). Les φ_{ij} caractérisent le couplage small polaron-phonon. Ce modèle aboutit à une structure de bandes *polaroniques* étroites similaire à celle obtenue dans le cadre du premier modèle d'Ihle-Lorenz, avec la même apparition d'une bande au niveau de Fermi pour $T = T_V$ (figure 4.5). Cependant le second modèle prédit un comportement nouveau par rapport au premier : la conduction a en effet lieu *à la fois* au sein de bandes, et par sauts des polarons vers les plus proches voisins. Le terme de bande domine à basse température, passe par un maximum à 250 K, pour décroître ensuite rapidement. Le terme de saut est lui toujours croissant avec la température. Comme le montre la figure 4.6, l'accord avec l'expérience est très bon, alors que seuls trois paramètres sont ajustables (intégrale de transfert t , temps caractéristique de hopping et un troisième paramètre sans dimension).

Il existe un autre modèle (d'abord développé pour expliquer la transition de Verwey de Ti_4O_7) décrivant la transition à l'aide de polarons. Il ne s'agit plus ici de considérer des petits polarons, mais des *bi-polarons*, appelés parfois polarons moléculaires [60, 165] (voir figure 4.7); ceux-ci peuvent être schématiquement vus comme un complexe Fe_4O_4 , les quatre ions fer en site octaédriques (deux ions Fe^{2+} et deux ions Fe^{3+} d'après le critère d'Anderson) se partageant deux électrons susceptibles d'assurer la conduction. Cette interprétation de la transition rejoint celle de Mott [61], qui voit la transition de Verwey comme le passage d'un cristal à un verre de bipolarons. Le transport dans la phase haute température se ferait alors par saut de bipolarons vers les plus proches voisins. Les bipolarons se dissocieraient progressivement avec l'augmentation de la température. Ce modèle ne permet pas d'expliquer

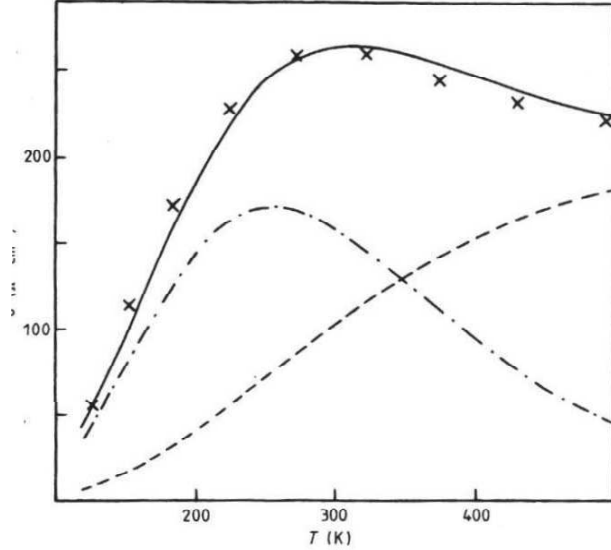


FIG. 4.6 – Comparaison entre les mesures de conductivité et les valeurs prédites par la théorie d'Ihle Lorenz, pour $T > T_V$. La conduction par bande (— · —) est maximale aux environs de 250 K, tandis que la conduction par saut (— — —) est monotone avec la température.

l'apparition d'un transport par Variable Range Hopping en dessous de T_V , et la masse des ions ne joue aucun rôle, en contradiction avec l'expérience [148]. Cependant l'accord est meilleur que pour les modèles d'Ihle et Lorenz dans l'intervalle 100-250 K.

Pour être complet, il nous faut enfin mentionner une série de travaux [37, 166–169] basés sur la théorie de Strässler-Kittel des transitions de phases [170]. Malgré leur approche au départ très phénoménologique, ces modèles reproduisent remarquablement la variation de T_V et le changement d'ordre de la transition en fonction de la sous-stœchiométrie ou du dopage et la pente de la droite donnant T_V en fonction de la pression.

4.1.1.6 Transition dans les couches minces

L'intérêt potentiel des couches minces de Fe_3O_4 pour l'électronique de spin a engendré un grand nombre d'études sur les propriétés physiques de ces dernières, et notamment la transition de Verwey. Le tableau 4.1 donne un aperçu des principaux résultats publiés dans la littérature⁹. Les T_V mesurées

9. ref. 83: D.T. Margulies *et al.*; ref. 85: thèse P. Seneor; ref. 87: thèse C. Gatel; ref. 125: M. Ziese and H. Blythe; ref. 127: Li *et al.*; ref. 171: M.G. Chapline et S.X. Whang; ref. 172: S.P. Sena *et al.*; ref. 173: W. Eerenstein *et al.*; ref. 174: G.Q. Gong *et al.*; ref. 175: A. Bollero *et al.* .

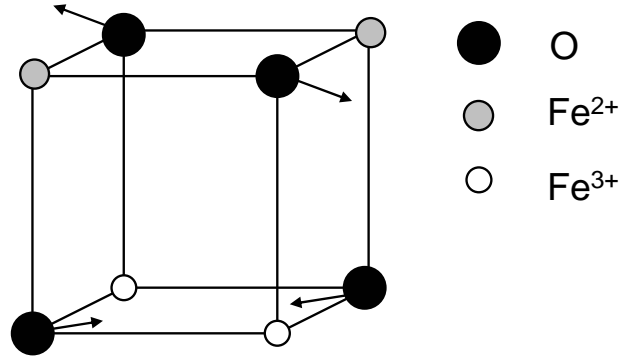


FIG. 4.7 – Polaron moléculaire, tel que défini par Yamada dans la référence [60]. Il s'agit d'un complexe Fe_4O_4 constitué de deux ions Fe^{2+} et deux ions Fe^{3+} , et contenant donc deux électrons participant au transport, d'où l'équivalence avec les bipolarons. Les flèches indiquent le déplacement des ions O^{2-} par rapport à leur position dans la structure idéale.

par les différents groupes sont assez variables. Il n'est en effet pas possible de fabriquer des films *parfaits* comme le sont certains monocristaux: densité de défauts et contraintes sont variables d'un échantillon à l'autre, de par le substrat (et donc les contraintes épitaxiales) et la méthode de croissance utilisée. Certains groupes se servent d'ailleurs de la transition de Verwey pour déterminer les paramètres de croissances optimaux [171]. Malgré cette variabilité, on peut dégager deux tendances claires :

- T_V diminue avec l'épaisseur du film quand celle-ci est inférieure à une valeur limite [127, 172]
- on n'observe que rarement la transition de Verwey dans des échantillons d'épaisseurs inférieures à 50 nm [83, 173]

| réf. | substrat | épaisseur (nm) | T_V (K) d'après | | champ (kOe) |
|------|------------------------------------|-------------------|-------------------|--------|----------------|
| | | | $\rho(T)$ | $M(T)$ | |
| 83 | MgO | 13.4 | | 92 | 1 (FC) |
| | | 54 | | 108 | " |
| | | 161 | | 110.5 | " |
| | | 428 | | 115.5 | " |
| 85 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Pt | 50 | | 112 | 0.1 (ZFC) |
| 87 | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 50 | 105 | 103 | 0.2 (χ) |
| 125 | MgO | 50 | 105.7 | 109.2 | 1 (ZFC) |
| | | 200 | 118.8 | 118.7 | " |

| réf. | substrat | épaisseur (nm) | T_V (K) d'après | | champ (kOe) |
|------|----------------------------------|-------------------|-------------------|--------|-----------------|
| | | | $\rho(T)$ | $M(T)$ | |
| 127 | MgO | 40 | 100 | | |
| | | 65 | 116 | | |
| | | 85 | 114 | | |
| | | 150 | 119 | | |
| | | 200 | 120 | | |
| | | 660 | 121 | | |
| | SrTiO ₃ | 85 | 115 | | |
| | SrTiO ₃ (poly) | 85 | 122 | | |
| 171 | MgO | 15 | | 95 | 0.6 (ZFC) |
| | | 20 | 112 | | " |
| | | 27 | | 114 | " |
| | | 35* | 110 | 107 | " |
| | | 35* | - | 93 | " |
| | | 47 | 108 | | " |
| | MgAl ₂ O ₄ | 30 | | 95 | " |
| 172 | MgO | 89 | | 98.3 | 0.05 (χ) |
| | | 100 | 100 | | |
| | | 200 | 108.5 | | |
| | | 390 | | 121.4 | " |
| | | 1030 | 123 | | |
| 173 | MgO | 50 | 100 | | |
| | | 100 | 105 | | |
| 174 | MgO | 67 | 116.5 | | |
| | | 150 | 120 | | |
| | | 660 | 120 | 123 | 0.3 (FC?) |
| 175 | MgAl ₂ O ₄ | 26 | | 110 | 2 (ZFC) |
| | | 70 | | 112.5 | " |
| | | 100 | | 117 | " |
| | | 320 | | 120.5 | " |
| | MgO | 30 | | 116.5 | " |
| | | | | | |

TAB. 4.1 – Mesures de T_V de films minces de Fe₃O₄ rapportées dans la littérature. Les mesures basées sur l'aimantation ont souvent lieu après un refroidissement à champ nul (ZFC). Certaines sont des mesures de susceptibilité (χ). Les deux films marqués d'un * diffèrent seulement par leur température d'élaboration

Dans la plupart des cas, la transition observée est du second ordre, et la définition de T_V n'est pas aussi évidente. La convention qui s'est imposée est de définir T_V comme le point d'inflexion de la courbe tracée, c'est à dire l'extremum de la dérivée de $M(T)$ ou $\chi(T)$, et le minimum de la dérivée logarithmique de $\rho(T)$. La plupart des déterminations de T_V à partir de l'aimantation utilisent des courbes $M(T)$ obtenues après refroidissement à champ nul (ZFC), pour lesquelles la variation relative de M est bien plus importante que pour des courbes obtenues après refroidissement sous champ (environ un facteur 2 au lieu de quelques %). L'avantage pour l'étude d'échantillons dont les moments magnétiques sont faibles voire à la limite de détection des appareils de mesure est évident. Cependant, la variation de l'aimantation ZFC n'est pas une manifestation *directe* de la transition de Verwey contrairement au saut de l'aimantation FC : cette dernière mesure est réversible, tandis que l'aimantation ZFC comporte également des informations sur les irréversibilités magnétiques de l'échantillon. Et comme on le verra, les T_V obtenues à partir des courbes ZFC sont systématiquement inférieures aux T_V *réelles* mesurées sur les courbes FC, du moins pour les champs inférieurs à 1 kOe.

4.1.2 Systèmes magnétiques à dynamique lente

L'étude du magnétisme des films ultraminces de Fe_3O_4 en fonction de la température révèle un comportement anormal (*a priori* déconnecté de la transition de Verwey), qualifié de superparamagnétisme par certains auteurs [115,116]. Avant de s'intéresser aux résultats obtenus sur les films du laboratoire, nous revenons donc sur les différents comportements magnétiques macroscopiques que peut manifester un ensemble de nanoparticules.

4.1.2.1 Superparamagnétisme

Le superparamagnétisme est défini par analogie avec le comportement des matériaux paramagnétiques classiques, même s'il s'en écarte au dessous d'une température dite de blocage T_B . Le terme s'applique à un ensemble de particules magnétiques *indépendantes* constituées d'atomes dont les moments sont supposés rigidement liés par leurs interactions. Chaque particule est donc considérée comme un spin unique (approximation de Stoner-Wohlfarth), et le superparamagnétisme résulte (comme le paramagnétisme) de la compétition entre l'énergie Zeeman et l'agitation thermique. L'aimantation s'écrit alors comme une fonction du rapport $\mu H/k_B T$ où μ est le moment magnétique *total* de la particule.

A la différence du paramagnétisme usuel, les spins considérés ne sont pas totalement libres de fluctuer. Une particule magnétique possède en ef-

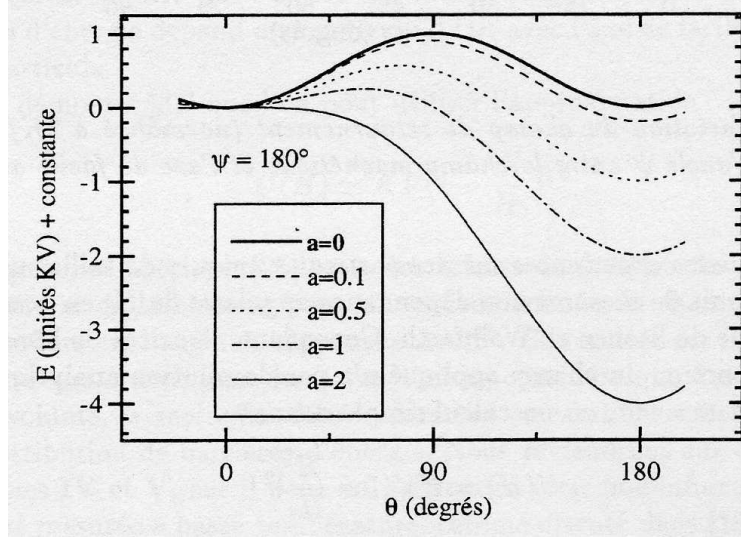


FIG. 4.8 – Profils d'énergie (en unité KV) calculés pour différentes valeurs du champ (exprimé en unité de K/M_S) appliqué suivant l'axe facile d'une nanoparticule d'anisotropie uniaxiale

et une anisotropie magnétique [176], résultant des plusieurs contributions : anisotropies magnétocristalline et magnétoélastique (mécanismes également rencontrés pour le matériau massif), anisotropie de forme (très importante par rapport au massif) auxquelles il faut rajouter un terme dû à la surface. Si l'on considère une particule de volume V et d'anisotropie uniaxiale K et que l'on applique le champ parallèlement à l'axe d'anisotropie, l'énergie U due à l'anisotropie peut se mettre sous la forme [176] :

$$U(H) = KV \left(1 - \frac{H}{H_0} \right)^2 \quad (4.3)$$

avec $H_0 = 2K/M_S$. La forme typique de l'énergie en fonction de l'angle entre l'aimantation d'une particule et le champ magnétique (appliqué suivant l'axe d'anisotropie) est donnée à la figure 4.8. On note l'apparition d'une barrière de potentiel lorsque le champ est inférieur à une valeur critique de $2K/M_S$. C'est alors l'agitation thermique qui gouverne la dynamique des fluctuations de l'aimantation de part et d'autre de la barrière. Plus précisément, la relaxation de l'aimantation a lieu avec un temps caractéristique τ donné par :

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (4.4)$$

où $\nu_0 = 1/\tau_0$ correspond à une fréquence d'essai, généralement supposée de l'ordre du gigahertz. L'énergie E_a est proportionnelle au produit KV . Si la

mesure d'aimantation est réalisée sur un temps long devant τ , l'aimantation à champ nul d'une substance superparamagnétique est nulle, puisque l'on mesure la moyenne des fluctuations. Au contraire, si τ est grand devant le temps d'observation, la particule ne fluctue pas et le moment, non nul, est dit *gelé*. Le superparamagnétisme est donc un phénomène sensible à l'instrument de mesure utilisé et plus particulièrement au temps caractéristique d'observation τ_m . En pratique, τ_m varie de $\sim 10^1 - 10^2$ s pour les magnétomètres à SQUID à 10^{-8} s pour la spectroscopie Mössbauer. On peut ainsi définir une température de blocage T_B , qui est celle à laquelle τ_m et τ sont égaux. On a alors :

$$KV = k_B T_B \ln \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right) \quad (4.5)$$

Le facteur $\ln(\tau_m/\tau_0)$ vaut environ 25 pour des mesures SQUID en mode dc, un peu moins pour un VSM¹⁰. Parmi les manifestations expérimentales du superparamagnétisme, on peut citer l'hystérésis thermique : on obtient deux courbes $M(T)$ différentes selon que l'échantillon est refroidi en dessous de T_B à champ nul (Zero Field Cooling, ZFC) ou sous champ (Field Cooling, FC). La relation 4.5 s'entend pour une particule unique, et il faut tenir compte de la dispersion des tailles pour décrire le superparamagnétisme des systèmes réels. En particulier, T_B , correspond au gel des plus grosses particules si T_B est la température à laquelle courbes FC et ZFC deviennent distinctes, et à la taille moyenne des particules si l'on définit T_B comme le pic de l'aimantation ZFC. Cette irréversibilité ne suffit toutefois pas à classer un matériau comme superparamagnétique, puisque les verres de spin montrent le même type de comportement. La variation de T_B avec la fréquence de mesure peut permettre de distinguer les deux cas.

4.1.2.2 Verres de spins

Les verres de spin constituent une autre classe de système présentant un état magnétique gelé. On peut définir un verre de spin comme un ensemble de moments magnétiques en interaction aléatoire; en particulier le signe du couplage *doit* être variable pour que l'on parle de verre de spin [177]. Ceci est réalisé expérimentalement à l'aide de systèmes magnétiques dilués, dans lesquels le positionnement au hasard des atomes magnétiques entraîne l'existence des interactions aléatoires requises. Ces systèmes présentent un état fortement irréversible en deçà d'une *température de gel* T_g . La frustration magnétique est une conséquence de la définition donnée précédemment, mais sa présence au sein d'un matériau ne suffit pas à faire de celui ci un verre de

10. autour de 20 pour celui du laboratoire, pour lequel $\tau_m \approx 1$ s

spin [177]. Les verres de spins les plus classiques sont les alliages métalliques AuFe et CuMn, la concentration en l'espèce magnétique étant de l'ordre de quelques %. Il existe également des verres de spin isolants, dont certains cristallisent selon la structure spinelle (par exemple $\text{ZnCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ [178–182]) dont la géométrie favorise l'apparition de frustration : rappelons que les sites octaédriques occupés dans le réseau spinelle (sites B) forment un réseau pyrochlore, exemple typique de système frustré lorsque le couplage entre ces sites est antiferromagnétique.

Distinguer un véritable verre de spin d'un matériau superparamagnétique et des intermédiaires qui existent entre les deux peut se révéler délicat d'un point de vue expérimental. Citons deux propriétés caractéristiques :

- la susceptibilité alternative d'un verre de spin présente un pic marqué à T_g . La position de ce pic dépend de la fréquence ν , mais bien plus faiblement que pour un matériau superparamagnétique; un ajustement de T_g en fonction de ν à l'aide de l'équation 4.5 est possible, mais conduit à des valeurs non physiques pour E_a et τ_0 (5000 K et 10^{-200} s...)
- comme les verres structuraux, les verres de spin connaissent un phénomène de *vieillessement*. Les courbes d'aimantation FC et ZFC sont distinctes en dessous de T_g , comme elles le seraient pour un superparamagnétique en dessous de T_B , et l'aimantation ZFC relaxe vers l'aimantation FC. La relaxation est *lente*¹¹, *non exponentielle* (on ne peut pas définir un temps de relaxation unique) et *non stationnaire* (elle dépend du temps t_w écoulé entre la fin du refroidissement et l'application du champ).

4.2 Transition de Verwey dans les films minces de Fe_3O_4

4.2.1 Procédures expérimentales

4.2.1.1 Transport et magnéto-transport

Nous avons mesuré la résistance et la magnétorésistance (jusqu'à 70 kOe) des films élaborés par MBE en fonction de la température à l'aide du PPMS du laboratoire. La plupart des mesures ont été effectuées en mode quatre pointes à l'aide de l'électronique d'origine de l'appareil, mais les limitations de celle-ci (impossibilité de mesurer des résistances supérieures à 4 M Ω , voir

¹¹. la relaxation n'est généralement pas terminée pour $t = 10^8$ s, temps caractéristique d'une thèse... [177]

A.6.2 page 230) interdisent en pratique les mesures en dessous de 80 K. L'interfaçage d'un électromètre et d'une source de tension, en faisant passer la résistance limite à environ 200 $\text{G}\Omega$, a permis d'étudier à la fin de cette thèse le transport dans les films de Fe_3O_4 jusqu'à environ 30 K.

Afin de garantir une complète thermalisation des échantillons, les variations de température ont été effectuées à la plus faible vitesse possible (2K/min) et la mesure de R n'a été réalisée qu'à l'issue d'un temps d'attente supplémentaire dépendant du pas en température. Les mesures ont été effectuées le plus souvent à champ nul, mais quelques expériences effectuées sous champ ont montré une quasi-insensibilité de la transition à la valeur de H ¹².

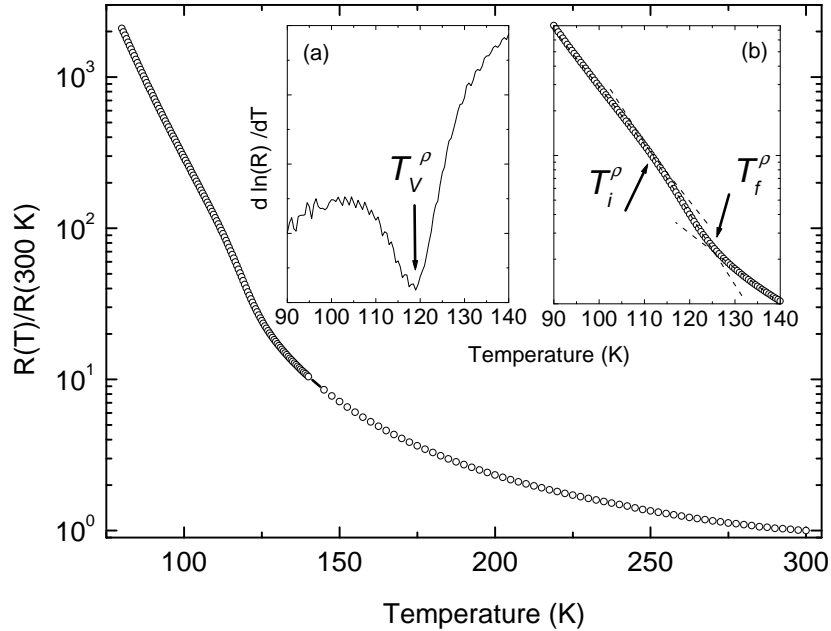


FIG. 4.9 – Exemple de mesure $R(T)$ à champ nul (la résistance est normalisée par rapport à $R(300 \text{ K})$, obtenue ici sur un film de 25 nm d'épaisseur. Inserts : (a) dérivée logarithmique de R donnant T_V^ρ et (b) détail de la courbe totale permettant de définir les températures de début et de fin de transition, T_i^ρ et T_f^ρ

La figure 4.9 montre un exemple de courbe $R(T)$. Nous sommes ici confrontés à un problème de définition de T_V : comme la plupart des groupes, nous observons pour nos couches minces une transition du second ordre, et non du premier (voir figure 4.1). Nous avons donc extrait de chaque courbe $R(T)$

12. Ceci paraît naturel puisque la magnétorésistance intrinsèque des films de Fe_3O_4 n'est que de quelques % à champ fort, alors que la dépendance de la résistivité est au minimum exponentielle en fonction de la température.

trois températures : la température de Verwey proprement dite, notée T_V^p , définie comme le minimum local de la dérivée logarithmique de $R(T)$ [172], et les températures de début (T_i^p) et de fin (T_f^p) de transition, déterminées graphiquement à l'aide des tangentes à la courbe $R(T)$ tracée en échelle semi-logarithmique.

4.2.1.2 Aimantation

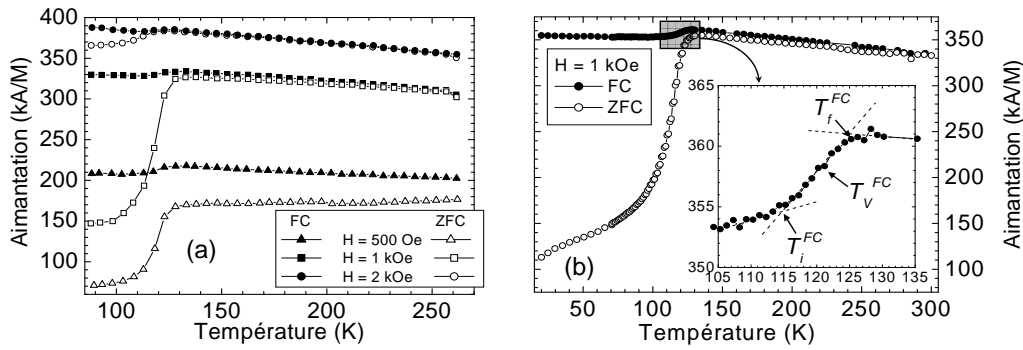


FIG. 4.10 – Courbes $M(T)$ réalisées après refroidissement sous champ (FC) et à champ nul (ZFC) (a) échantillon de 25 nm d'épaisseur, effet du champ appliqué. (b) échantillon de 50 nm d'épaisseur, mesure FC et ZFC par SQUID à partir de 20 K sous 1 kOe. L'insert montre le détail de la courbe FC autour de la température de transition et la définition des températures T_V^{FC} , T_i^{FC} et T_f^{FC} .

Nous avons effectué des mesures d'aimantation après refroidissement sous champ (FC) et à champ nul (ZFC). Celles-ci se sont déroulées en deux temps : le VSM du laboratoire nous a permis d'effectuer des mesures préliminaires, mais il est rapidement apparu souhaitable de faire des mesures bien en dessous des 90 K qui constituent la limite basse du contrôle en température de l'appareil. Nous avons alors mesuré une dizaine d'échantillons à l'aide du SQUID mis à notre disposition au Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA Saclay. Les échantillons ont été désaimantés dans le VSM du laboratoire, ou pour certains mesurés sans jamais avoir été aimantés auparavant.

La figure 4.10 (a) indique l'influence du champ appliqué sur l'amplitude de la transition. L'échantillon a été désaimanté à 300 K avant chaque mesure, et le refroidissement (FC ou ZFC) a été effectué à environ 10 K/min. Nous retrouvons la dépendance bien connue de l'amplitude de la transition en fonction du champ excitateur [28] : c'est pour les champs intermédiaires que la variation de M_{FC} (et surtout M_{ZFC} , sur lesquelles nous reviendrons en 4.3) à la transition est maximale. Les mesures SQUID (dont la figure 4.10 (b) montre un exemple) ont donc toutes été effectuées à l'aide d'un champ de 1 kOe.

4.2.1.3 Susceptibilité

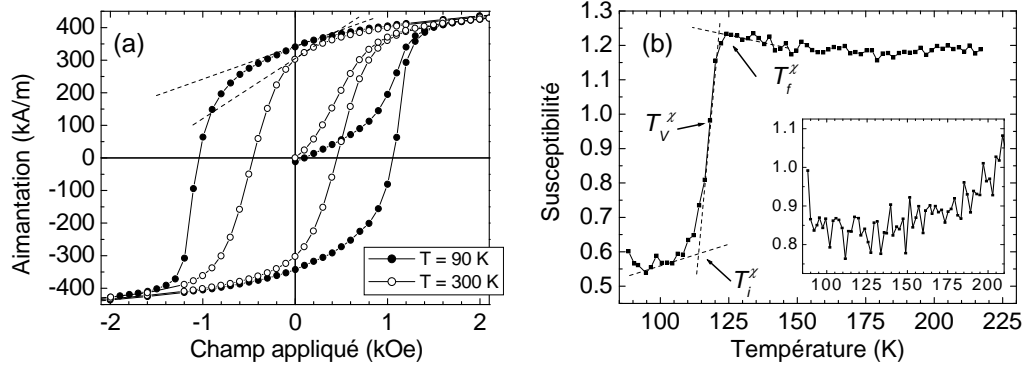


FIG. 4.11 – (a) courbe de première aimantation et cycle d’hystérésis d’un film de 50 nm à 90 et 300 K. Les lignes pointillées sont les tangentes dont la procédure décrite dans le texte mesure les pentes. (b) mesure de susceptibilité. Les échantillons sont refroidis sous 10 kOe jusqu’à 88 K, puis l’aimantation à 0 et 200 Oe est mesurée tous les 2 K. (la susceptibilité est proportionnelle à la différence). Ce film de 50 nm d’épaisseur, montre une T_V^x à 118 K. Les pointillés indiquent les tangentes permettant de définir T_i^x et T_f^x . L’insert montre le résultat obtenu pour un film de 8 nm d’épaisseur. Bien que le bruit soit nettement supérieur, on peut exclure toute trace de transition de Verwey dans cette mesure.

La transition de Verwey s’accompagne également d’une anomalie de la susceptibilité magnétique de Fe_3O_4 . Toutes les mesures ont été effectuées à l’aide du VSM du laboratoire, utilisé (comme dans tout ce chapitre) à la limite de ses possibilités en termes de sensibilité et de contrôle en température. Par exemple, il n’a pas été possible de mesurer la susceptibilité *initiale*¹³ de nos films : les valeurs faibles de H (moins de 200 Oe) conduisent à un signal trop faible, tandis que les valeurs élevées amènent à sortir de la zone linéaire et réversible de la courbe de première aimantation (voir figure 4.11 (a)), du moins au dessus de T_V . Nous avons donc mesuré la susceptibilité d’échantillons saturés à 300 K et refroidis sous un champ de 10 kOe, ce qui permet de plus d’éviter la formation de mâcles lors du passage en dessous de T_V (voir 4.1.1.3 page 88). La susceptibilité étant définie comme la dérivée de l’aimantation pour $H = 0$, il faut effectuer deux mesures, une à champ nul et l’autre à champ faible. Nous avons cependant dû appliquer 200 Oe pour cette dernière, afin d’obtenir une différence de signal brut (et donc un niveau de bruit) acceptable, en particulier pour les films les plus minces (voir insert de la figure 4.11 (b)). Quand elle est présente, la transition de Verwey se signale par une brusque augmentation de χ lorsque T dépasse T_V , bien

13. la mesure consiste en une $M(T)$ sous un faible champ constant, l’échantillon étant préalablement désaimanté

plus nette que celle observée sur M_{FC} . Nous disposons ainsi d'un outil très sensible pour étudier la disparition de la transition.

4.2.1.4 Champ coercitif

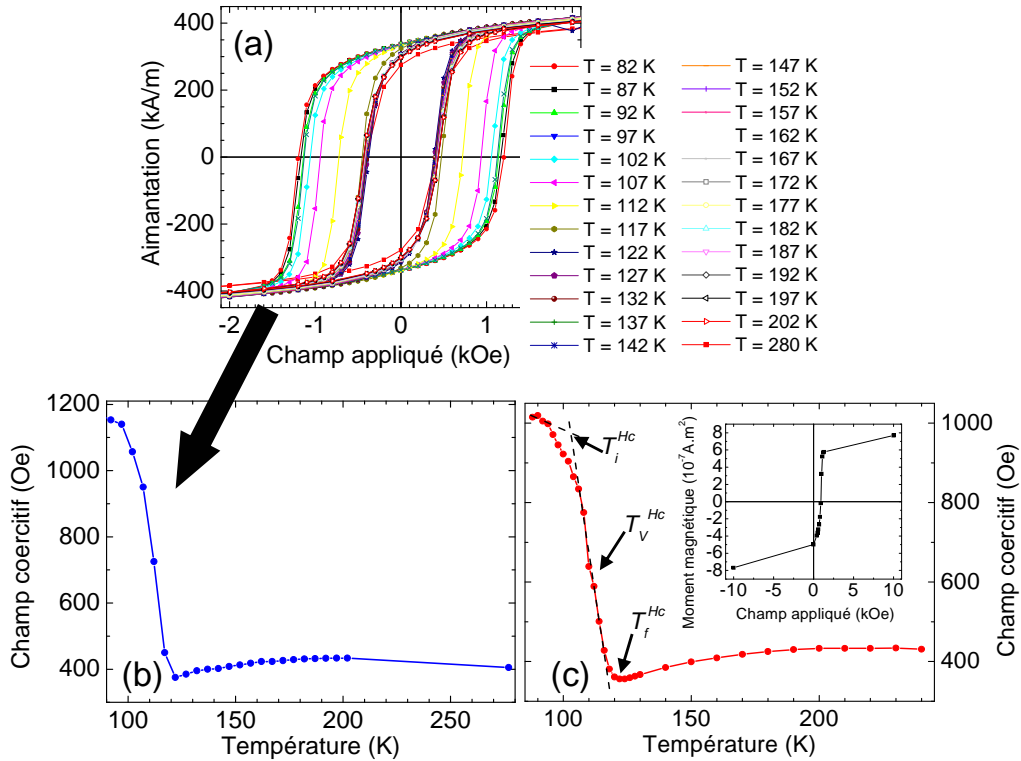


FIG. 4.12 – (a) cycles d'hystérésis d'un dépôt de 32 nm d'épaisseur, à différentes températures. La transition de Verwey s'accompagne d'un élargissement brutal des cycles. (b) Evolution de H_c en fonction de T , obtenue à partir de la figure (a). (c) Evolution de H_c en fonction de T pour un film de 50 nm d'épaisseur, obtenue à partir de la procédure accélérée. L'insert montre une mesure élémentaire.

Nous avons également mesuré la variation de coercivité des films de Fe_3O_4 en fonction de la température. Dans une phase exploratoire, nous avons mesuré des cycles d'hystérésis complets (après refroidissement sous un champ de 10 kOe), comme illustré à la figure 4.12 (a); on obtient alors la courbe $H_c(T)$ représentée à la figure 4.12 (b). Ayant vérifié le caractère centré des cycles après refroidissement sous champ (certains groupes observent un décalage après refroidissement FC pour des films déposés sur MgO [183]), et donc l'absence de champ d'échange, nous avons pu définir une procédure accélérée. Celle-ci permet de mesurer H_c en un plus grand nombre de températures

dans le même temps¹⁴, à l'aide de demi-cycles très sommaires, tels celui représenté dans l'insert de la figure 4.12 (c). La courbe de la figure 4.12 (c) est typique de celles obtenues pour les films épais ($e \geq 15$ nm), et seuls les films les plus minces (5 nm) ne présentent pas un minimum local de H_c aux environs de 120 K. Comme pour les courbes $R(T)$ et $\chi(T)$, nous définissons trois températures caractéristiques de la transition : $T_V^{H_c}$ correspond à la plus forte pente de la courbe $H_c(T)$, $T_i^{H_c}$ est définie à l'aide des tangentes à la courbes, et $T_f^{H_c}$ correspond au minimum local de H_c . Les limites du contrôle en température du VSM (pas de mesure en dessous de 90 K) rendent souvent difficile la définition de $T_i^{H_c}$.

4.2.2 Discussion

4.2.2.1 Température de transition et épaisseur déposée

Le tableau 4.2 donne la liste des résultats obtenus sur les films mesurés à l'aide des procédures décrites en 4.2.1 au cours de cette thèse. Si l'on se limite aux seules manifestations directes de la transition (transport et aimantation FC) et que l'on exclut les films de moins bonne qualité (qui seront discutés au paragraphe suivant), on peut dégager les tendances suivantes :

1. aucun film d'épaisseur inférieure ou égale à 10 nm ne montre de transition de Verwey, et la transition pour les films de 15 nm est à peine décelable en transport et légère en magnétisme (figure 4.13 (a)).
2. au delà de 20 nm d'épaisseur, les films peuvent avoir une T_V proche de celle du matériau massif
3. quand elle existe, la transition est du second ordre, avec une largeur d'environ 10 K.

Par ailleurs, comme le montre la figure 4.13 (b) dans le cas de la susceptibilité (voir plus loin figure 4.17 pour la coercivité), les mesures de magnétisme plus indirectes permettent d'observer des signes de transition de Verwey pour des films d'épaisseurs plus faibles et se révèlent donc légèrement plus sensibles que l'étude de la résistivité ou de l'aimantation FC pour détecter une transition de Verwey. La relative constance de T_V en fonction de l'épaisseur ne correspond pas à ce qui est rapporté par la littérature (voir tableau 4.1), qui décrit une diminution progressive de T_V jusqu'à la disparition de la transition pour les films d'épaisseur inférieure à 50 nm.

¹⁴. A l'usage, le contrôle en température du VSM s'est montré capricieux lors des expériences durant plus de trois heures, et il s'est révélé indispensable de mesurer la courbe $H_c(T)$ en une seule remontée en température, tout arrêt puis reprise conduisant à une légère discontinuité sans signification physique.

| dépôt n° | e (nm) | Transport | | | Susceptibilité | | | Coercivité | | | Field Cooled | | | Zero Field Cooled | | |
|-------------|-----------|--------------|------------|------------|----------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | T_V^ρ | T_i^ρ | T_f^ρ | T_V^χ | T_i^χ | T_f^χ | $T_V^{H_c}$ | $T_i^{H_c}$ | $T_f^{H_c}$ | T_V^{FC} | T_i^{FC} | T_f^{FC} | T_V^{ZFC} | T_i^{ZFC} | T_f^{ZFC} |
| 253* | 5 | - | - | - | × | × | × | × | × | × | × | × | × | n.d. | n.d. | 115 |
| 333 | 5 | × | × | × | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 251* | 8 | - | - | - | × | × | × | n.d. | n.d. | 112 | × | × | × | n.d. | n.d. | 116 |
| 282 | 8 | × | × | × | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 237* | 10 | - | - | - | 104 | 102 | 108 | n.d. | n.d. | 118 | × | × | × | n.d. | n.d. | 104 |
| 254 | 10 | × | × | × | - | - | - | × | × | × | × | × | × | n.d. | n.d. | 111 |
| 332** | 10 | × | × | × | 108 | 84 | 124 | - | - | - | × | × | × | - | - | - |
| 230 | 15 | - | - | - | 110 | 102 | 116 | 102 | n.d. | 114 | - | - | - | - | - | - |
| 261** | 15 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 119 |
| 262** | 15 | 106 | n.d. | n.d. | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 290 | 20 | 118.5 | 114 | 123.5 | - | - | - | - | - | - | 118 | 101 | 128 | 115 | 94 | 122 |
| 234†* | 25 | 112.5 | 107 | 120 | 120 | 116 | 130 | 118 | 93 | 129 | 120 | 128 | 112 | 118 | n.d. | 124 |
| 252* | 25 | 116 | 110 | 120 | 105 | n.d. | 119 | 106 | n.d. | 119 | 105 | 98 | 115 | 104 | n.d. | 109 |
| 276 | 25 | 119 | 113.5 | 124 | 115 | 105 | 127 | 109 | n.d. | 123 | 119 | 107 | 124 | 117 | 108 | 122 |
| 331 | 25 | 120 | 112 | 125 | - | - | - | - | - | - | 125 | 118 | 130 | 122 | 129 | 113 |
| 222‡ | 32 | 105 | 101 | 115 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 224† | 32 | 112.5 | 105 | 117 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 226* | 32 | - | - | - | 110 | 103 | 117 | 112 | 122 | 95 | 108 | 115 | 100 | 108 | n.d. | 115 |
| 240 | 50 | 120 | 114 | 124 | 118 | 109 | 121 | 110 | 94 | 122 | 120 | 110 | 128 | 117 | 102 | 122 |
| 246 | 50 | - | - | - | 118 | 104 | 124 | 110 | 98 | 110 | 119 | 109 | 131 | 104 | n.d. | 127 |

TAB. 4.2 – Transition de Verwey dans les couches minces de Fe_3O_4 , bilan des expériences réalisées pour cette thèse. Pour chacune des méthodes de mesure, on définit une température de transition T_V à partir de la dérivée de la courbe, et deux températures de début et de fin de transition T_i et T_f à partir des tangentes. "-" signifie que la mesure n'a pas été effectuée, "×" qu'aucune trace de transition n'a été observée. Lorsqu'au sein d'un "trio" T_V, T_i, T_f , certaines grandeurs sont décelables mais les d'autre ne peuvent pas être définies en toute rigueur, ces dernières sont notées n.d. (non définie). Les dépôts pour lesquels les courbes FC et ZFC ont été mesurées à l'aide du VSM du laboratoire sont signalés d'un *. Les dépôts marqués par un † ont été mesurés en transport après de nombreuses expériences VSM, qui les ont sans doute détériorés. L'échantillon noté ‡ avait subi un essai de recuit sous vide, ce qui a modifié sa stoechiométrie. La transition est à peine décelable en transport et sur M_{FC} pour les films notés **

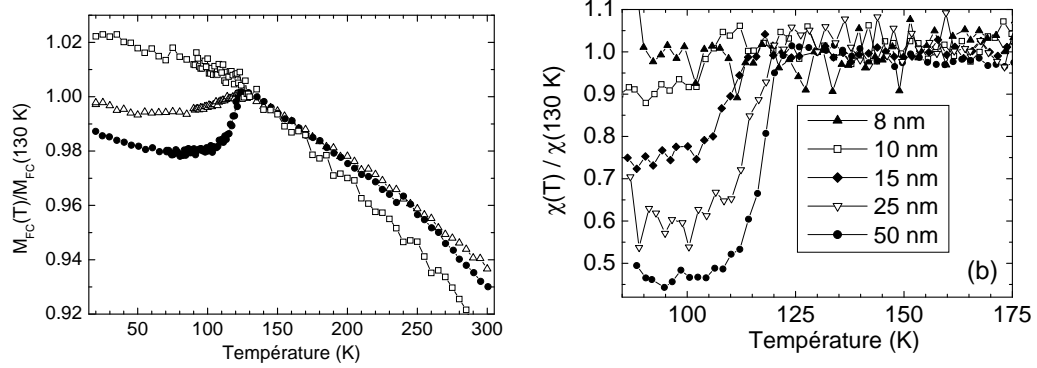


FIG. 4.13 – (a) aimantations (FC) (mesurées par SQUID) pour différentes épaisseurs. La transition de Verwey est très marquée pour les films d'épaisseurs supérieures à 25 nm, et disparaît en deçà de 10 nm d'épaisseur. Une faible transition est visible pour les films d'épaisseurs intermédiaires. (b) susceptibilités magnétiques (mesurées par VSM) de différents échantillons. On retrouve les trois mêmes types qu'en (a), mais la transition est encore clairement visible, certes décalée en température et réduite en amplitude, pour le film de 15 nm.

Il faut toutefois noter une différence importante : le substrat utilisé. Nous avons en effet effectué les dépôts sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, alors que les autres études utilisent principalement MgO , et dans une moindre mesure MgAl_2O_4 et SrTiO_3 . Le désaccord paramétrique entre Fe_3O_4 et ces substrats est faible, l'épaisseur critique à laquelle les contraintes relaxent est grande (plus de 600 nm dans le cas de la croissance de $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$ sur $\text{MgO}(100)$). Les films du tableau 4.1 sont de ce fait presque tous contraints, ceux qui ne le sont pas étant suffisamment épais pour être considérés comme très proches des monocristaux. La situation est très différente pour les films de Fe_3O_4 épitaxiés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tels que ceux étudiés au cours de cette thèse : le désaccord paramétrique très important (8%) fait que les films, même d'épaisseurs faibles, sont entièrement relaxés. Les mesures RHEED en temps réel (voir figure 2.6) montrent que l'épaisseur critique est inférieure à 3 nm pour les films élaborés au laboratoire. Nous sommes donc, dans notre cas, en présence de films dont l'état de contrainte est quasi-indépendant de l'épaisseur. Il est alors possible de préciser l'influence de la taille finie de l'échantillon sur la transition de Verwey. Le point 2 démontre que l'épaisseur critique pour observer une transition de Verwey sur un film de Fe_3O_4 est inférieure à 20 nm, et le point 1 suggère que celle-ci est supérieure à 15 nm.

Cette discussion n'évoque pas la dimension caractéristique dans le plan des films : comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les domaines d'antiphase présentent des tailles très dispersées, et nous pouvons donc supposer qu'il existe des domaines de taille latérale bien supérieure à l'épaisseur du

film (voir par exemple la figure 3.14 page 69). La quasi-constance (films détériorés exclus) de T_V au delà de 20 nm implique un rôle assez indirect des parois d'antiphase dans la transition de Verwey, du moins dans son aspect transport. Pour observer cette dernière, il suffit que les domaines suffisamment grands pour connaître une transition de Verwey forment un ensemble percolant.

4.2.2.2 Influence de la qualité cristalline et de la stoechiométrie

Le questionnement qui nous a fait démarrer cette série d'expériences était le suivant : la température T_V peut-elle être un indicateur de la qualité des films ? Le problème est délicat puisque cette notion de qualité est difficilement quantifiable à l'aide des caractérisations disponibles au laboratoire. Les variations sont de deux ordres :

- structure : les clichés RHEED réalisés pendant la croissance nous permettent d'effectuer un classement *qualitatif* de la qualité des films : excellente lorsque le cliché ne comporte aucun points et que les tiges de deuxième, voire troisième ordre sont visibles, bonne quand le cliché est simplement constitué de tiges du premier ordre, et mauvaise lorsque le cliché comporte des points caractéristiques d'une croissance partiellement tridimensionnelle.
- stoechiométrie : de ce point de vue, la qualité des films *as grown* peut être considérée comme constante, mais il nous est arrivé de détériorer les échantillons involontairement, soit en pratiquant des essais de recuit, soit du fait des mesures VSM à basse température (l'atmosphère non contrôlée contient une fraction de vapeur d'eau qui se condense à la surface de l'échantillon, et semble faire démarrer une réaction lente de transformation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3)

Les trois catégories de dépôts que nous avons pu dégager concernant la transition de Verwey, et les deux épaisseurs frontières (10 et 25 nm) obtenues l'ont été en excluant les dépôts à stoechiométrie dégradée, et/ou qui montraient une mauvaise qualité cristalline en RHEED. Ces échantillons de mauvaise qualité montrent tous une transition de Verwey atténuée, qui peut les amener à passer dans la catégorie *inférieure* par rapport à celle attendue de par leur épaisseur.

Nous concluons donc à l'utilité de mesurer la transition de Verwey pour s'assurer de la bonne qualité d'un échantillon de Fe_3O_4 . Nous voudrions toutefois insister sur le fait que cette mesure seule peut être trompeuse, puisque certains échantillons polyphasés $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ fabriqués au début de cette thèse montraient eux aussi une nette transition de Verwey à 120 K, tant du

point de vue électrique que magnétique : les grains de magnétite qui transitaient étaient suffisamment nombreux pour affecter le magnétisme global des échantillons et pour dépasser le seuil de percolation requis pour observer la transition en transport. L'étude de la transition de Verwey ne permet donc pas à elle seule de s'assurer de la qualité d'un film. Elle possède toutefois l'avantage de fournir une caractérisation chimique du film de Fe_3O_4 même lorsque celui-ci est recouvert par une ou plusieurs autres couches, voire après lithographie, lorsqu'il est devenu électrode d'une jonction tunnel magnétique.

4.2.2.3 Transport en dessous de T_V

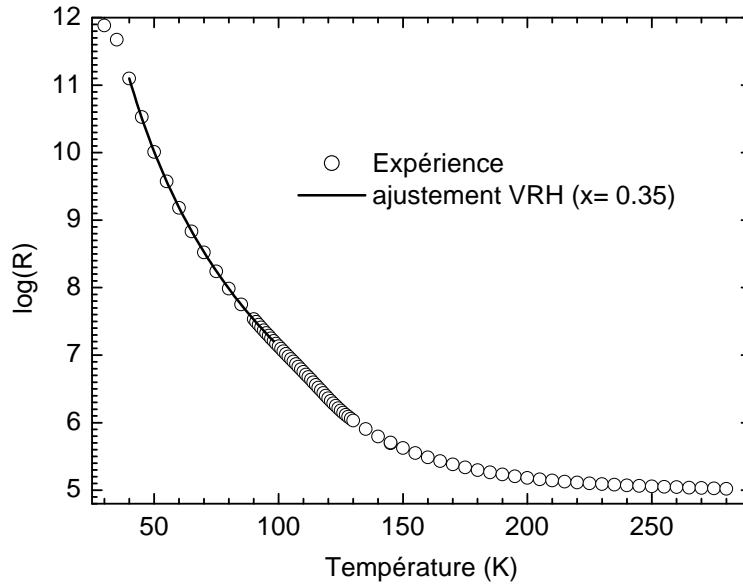


FIG. 4.14 – Exemple de courbes $R(T)$ (échelle semi-logarithmique), mesurée jusqu'à 35 K pour observer le comportement de *variable range hopping*. Le meilleur ajustement est obtenu pour un exposant de 0.35 dans l'équation 4.6.

La transition de Verwey ne marque pas seulement une variation brusque de la résistivité de Fe_3O_4 , mais également un changement de mode de conduction. Nous retrouvons pour nos films le comportement rapporté par la littérature concernant les monocristaux : une conduction thermiquement activée pour $T > T_V$, et de type *variable range hopping* (VRH) pour $T < T_V$. L'énergie d'activation au dessus de T_V vaut environ 50 meV, et décroît légèrement lorsque l'épaisseur des films diminue [133, 134]. Cette gamme de valeurs est cohérente avec celle rapportée par d'autres équipes travaillant sur les films minces de Fe_3O_4 [171], et également avec la valeur de gap fournie

par certaines études de photoémission [25]. Ces valeurs de l'énergie d'activation doivent cependant être considérées avec prudence, étant donné la faible gamme sur laquelle est réalisée l'ajustement (moins d'une décade en résistance).

En dessous de T_V , la résistivité suit la loi proposée par Mott dans sa définition du Variable Range Hopping [24] :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp \left(\frac{T_0}{T} \right)^x \quad (4.6)$$

La figure 4.14 donne un exemple d'ajustement suivant cette loi. Pour un matériau à électrons fortement corrélés comme le Fe_3O_4 , on attend une valeur de x différente du $1/4$ de la loi de Mott *originale*, obtenue à l'aide de l'hypothèse d'une densité d'état constante au niveau de Fermi. Il a ainsi été observé un exposant $1/2$ dans le cas de certains semi-conducteurs [184, 185]. Nous aboutissons à des valeurs intermédiaires, les exposants étant le plus souvent situés aux environs de $1/3$. Ce type d'ajustement reproduit également le transport en dessous de 90 K de certains films pour lesquels aucune transition de Verwey n'est décelable sur la courbe de résistivité. Le mécanisme du transport change donc à basse température quelle que soit l'épaisseur des films, ceux ci devenant très fortement isolants.

4.2.2.4 Magnétotransport

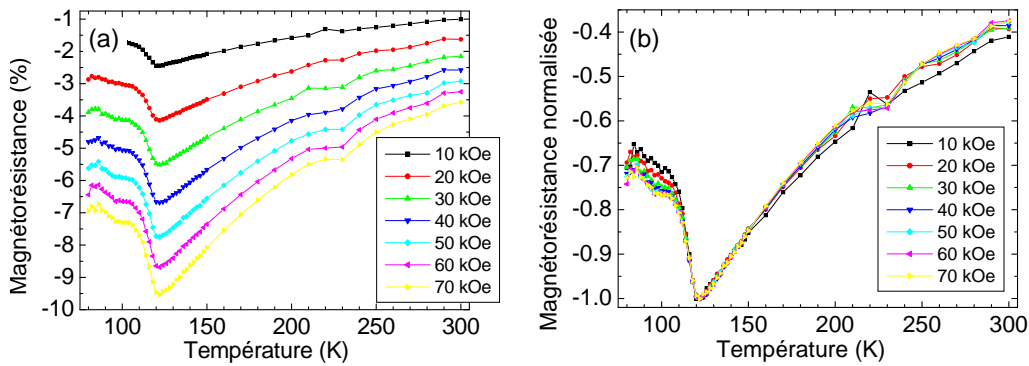


FIG. 4.15 – (a) Evolution de la magnétorésistance en fonction de la température, ici pour un film de 25 nm. (b) mêmes courbes, normalisées par rapport au pic de magnétorésistance à T_f^{MR}

En vue de réaliser des jonctions tunnel magnétiques, il est nécessaire de connaître la magnétorésistance *intrinsèque* des électrodes afin de la distinguer de la magnétorésistance tunnel proprement dite. La magnétorésistance

des monocristaux de Fe_3O_4 est négligeable en dehors d'un pic très fin (moins de 0.5 K de large) à T_V [130] mais le comportement des films est sensiblement différent, comme le montre la figure 4.15. Il est tentant d'interpréter la *forme* des courbes (indépendante du champ appliqué), comme similaire à celle des monocristaux, avec un pic à T_V . Nous ne le ferons pas, puisque la magnétorésistance n'est pas indépendante de la température lorsque $T > T_V$ et que la température de l'extremum correspond généralement à la fin de la transition (T_f^p), et non à la température de Verwey proprement dite T_V^p . De fait, il n'est pas surprenant de *ne pas* retrouver sur les films le comportement des monocristaux, la magnétorésistance des premiers étant due aux parois d'antiphase (APB) comme nous l'avons vu au chapitre précédent; celles-ci ne peuvent jouer qu'un rôle marginal dans la magnétorésistance des monocristaux puisqu'elles y sont peu nombreuses, voire totalement absentes.

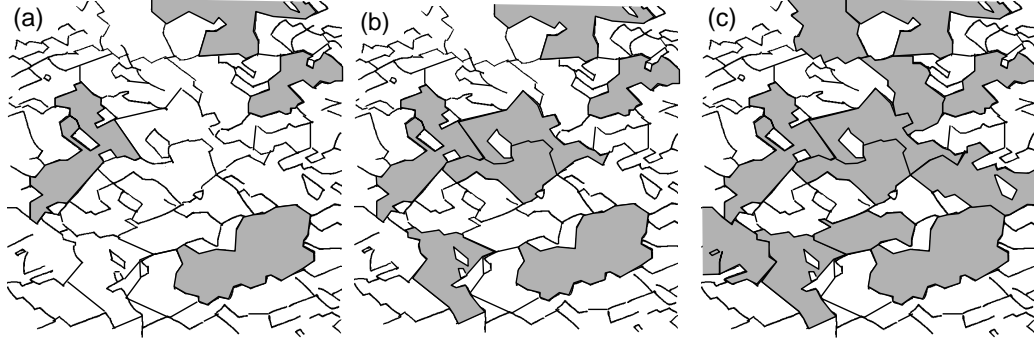


FIG. 4.16 – Transition de Verwey et domaines d'antiphase, schéma réalisés à partir d'une image de microscopie en vue plane de 320×320 nm. Les schémas (a), (b) et (c) correspondent à des températures décroissantes. Les plus gros domaines connaissent en premier leur transition de Verwey, et la densité d'APB *effective* diminue avec la température. En (c), le seuil de percolation est dépassé par les domaines ayant subi la transition de Verwey.

Afin de tenter d'expliquer l'extremum de magnétorésistance observé en fin de transition, nous faisons l'hypothèse suivante

la transition de Verwey a lieu dans chaque domaine d'antiphase à une température qui varie d'un domaine à l'autre, les plus petits d'entre eux ne connaissant aucune transition (voir figure 4.16).

Ceci n'est pas contradictoire avec l'existence d'une épaisseur limite (évaluée à 20 nm) en deçà de laquelle aucune transition n'est visible d'un point de vue macroscopique, deux situations étant possibles

- le transport électronique est très lié à la notion de percolation; pour les

films les plus minces, l'ensemble des domaines connaissant une transition de Verwey est en dessous du seuil de percolation

- tous les domaines sont trop petits (suivant la direction perpendiculaire au film) pour connaître la transition.

Toujours dans cette hypothèse, les plus gros domaines, en passant dans la phase basse température, deviennent isolants. Les porteurs ne traversent alors plus les APBs qui les délimitent, et la densité d'APB *effective* diminue, tout comme la magnétorésistance qui y est reliée. Lorsque T atteint T_i^p , l'ensemble des domaines ayant transité forme un réseau percolant (figure 4.16). La magnétorésistance devient quasi-constante, étant due aux seuls domaines ne transitant jamais.

4.2.2.5 Transition de Verwey et anisotropie magnétique

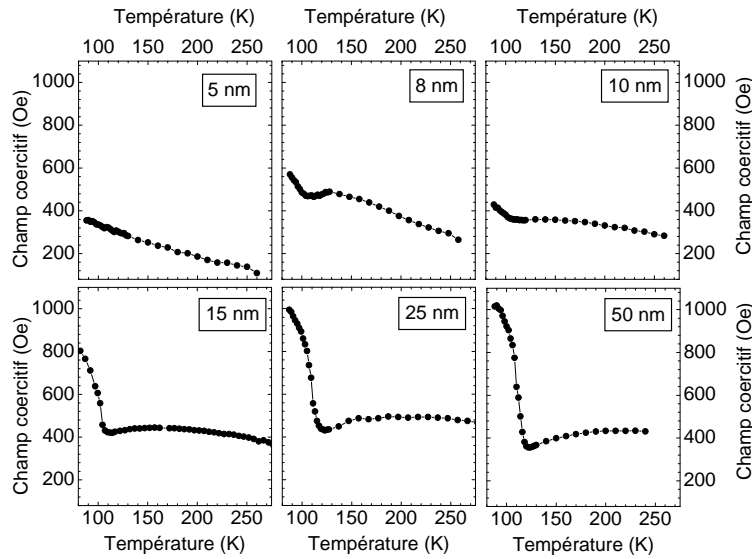


FIG. 4.17 – Evolution de la coercitivité pour différents films élaborés au laboratoire. Nous retrouvons les trois catégories définies précédemment : transition à 120 K pour les films épais, films ultra-minces sans transition, et transition atténuée et décalée en température pour les films d'épaisseurs intermédiaires. Il faut toutefois noter qu'un minimum local de H_c est observable sur certains films très minces

Comme évoqué en 4.1.1.1 (voir page 85), l'anisotropie magnétique des monocristaux de Fe_3O_4 connaît deux anomalies aux environs de 120 K : une annulation de K_1 à la température $T_K \simeq 130$ K et un changement d'axe facile, accompagné d'une discontinuité de K_1 , à T_V . N'ayant pas l'équipement expérimental requis, nous n'avons pu effectuer aucune mesure *directe* de l'anisotropie magnétique de nos films. Les mesures de H_c en fonction de la

température nous donnent cependant un accès *indirect* à K_1 . En particulier, la température du minimum de coercivité a pu être identifiée à T_K [175], la question du lien entre T_K et T_V étant ouverte. Les résultats concernant nos films (voir figure 4.17) ne permettent pas de trancher véritablement le débat : nous observons d'une part un minimum (peu marqué) de H_c pour des films ne montrant par ailleurs aucun signe de la transition, mais d'autre part la température de ce minimum ($T_f^{H_c}$ dans le tableau 4.2) diminue en même temps que T_V , contrairement à ce qui a parfois été rapporté dans la littérature [186].

4.3 Dynamique lente de l'aimantation

Dans cette section, nous revenons sur les effets de dynamique lente de l'aimantation dans les films de Fe_3O_4 , déjà en partie rapportée dans la littérature sous l'appellation de superparamagnétisme [115, 116].

4.3.1 Irréversibilités et anisotropie magnétique

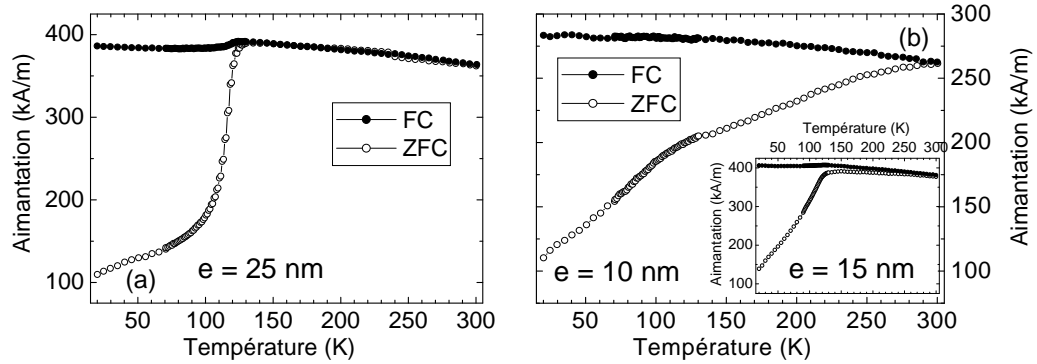


FIG. 4.18 – Les deux grands types d'irrégularités observées sur les films élaborés au laboratoire. (a) : films épais ($e \geq 20$ nm) : les courbes FC et ZFC sont quasiment confondues pour $T > T_V$, mais sont largement distinctes à basse température. La transition de Verwey s'accompagne d'une très forte pente de la courbe ZFC, qui rejoint ainsi la courbe FC. (b) : films minces ($e \leq 10$ nm) : les courbes restent distinctes jusqu'à la température maximum de mesure, et la seule anomalie aux environs de 120 K est un léger coude dans la courbe ZFC. L'insert représente un exemple de courbes typique obtenue pour des films d'épaisseurs intermédiaires : la pente de la courbe ZFC apparaît constante de 20 K à T_V , après quoi M_{ZFC} devient constante, et une légère irréversibilité est observée jusqu'à 300 K.

Comme évoqué en 4.2.1.2, chaque mesure d'aimantation FC, destinée à observer la transition de Verwey, s'est accompagnée d'une mesure de l'aimantation ZFC de l'échantillon, au besoin préalablement désaimanté. La courbe

FC représente l'aimantation réversible à un champ donné, et une différence entre M_{FC} et M_{ZFC} est le signe d'irréversibilités dues à l'état magnétiquement gelé du système; ce type de comportement fait partie des manifestations expérimentales du superparamagnétisme mais est également présent pour un verre de spin (voir 4.1.2). La figure 4.18 montre les trois comportements observés sur nos films, que l'on peut, une fois encore, classer en trois catégories :

- les plus épais ($e \geq 20$ nm), qui connaissent une transition de Verwey marquée, montrent un comportement réversible au dessus de T_V . La courbe ZFC possède une pente positive pour $T \ll T_V$, qui augmente brusquement dans la zone de la transition, jusqu'à ce que M_{ZFC} rejoigne M_{FC} à la fin de la transition de Verwey.
- les films les plus minces ($e \leq 10$ nm) ne montrent qu'une légère anomalie de M_{ZFC} , pour laquelle on n'observe qu'un léger changement de pente aux alentours de 100 K. Les irréversibilités s'étendent au moins jusqu'à température ambiante qui est la température maximale de mesure.
- les films d'épaisseurs intermédiaires montrent un comportement mixte, à savoir l'absence de changement de pente au moment de la transition de Verwey et une légère irréversibilité jusqu'à température ambiante.

Les courbes M_{FC} et M_{ZFC} observées pour les films les plus minces sont similaires à ce qu'on obtient pour un superparamagnétique ou un verre de spin si l'on arrête le chauffage pour une température inférieure à T_B ou T_g . De plus, les courbes $M_{\text{ZFC}}(T)$ montrent elles aussi une pente positive en deça de 90 K, correspondant à un dégel progressif de l'aimantation quand la température augmente *quelle que soit l'épaisseur du film*; il est à noter que ce comportement a également été observé par d'autres groupes [85, 175]. Ainsi les effets de dynamique lente de l'aimantation ne sont pas, contrairement à ce qui a été rapporté par Voogt *et al.* [115] et Eerenstein *et al.* [116], limités aux films ultraminces.

Le comportement des films épais est cependant très différent de celui des matériaux superparamagnétiques et verres de spin *classiques*. En particulier, la variation de M_{ZFC} est extrêmement rapide dans un intervalle proche de $[T_i^{\text{FC}}, T_f^{\text{FC}}]$ ce qui semble relier le phénomène à la transition de Verwey. Nous définissons ainsi des températures T_V^{ZFC} , T_i^{ZFC} et T_f^{ZFC} de façon analogue à celle du 4.2.1.2 (les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.2). L'égalité de la température de gel (ou de blocage) et de T_f^{FC} renforce encore cette idée d'un lien entre dégel et transition de Verwey.

Nous avons vu en 4.2.2.5 que la transition de Verwey s'accompagne d'anomalie de l'anisotropie magnétique, et qu'en particulier K_1 s'annule dans le matériau massif pour une température légèrement supérieure à T_V . L'allure

des courbes $H_c(T)$ suggère qu'il en est de même pour les films épais, ou qu'à tout le moins l'anisotropie est fortement réduite à $T_f^{H_c}$. Par ailleurs, la barrière d'énergie que doit franchir une nanoparticule de volume V est proportionnelle à K_1V (voir 4.1.2.1). Le brusque dégel de l'aimantation ZFC aux environs de T_V pourrait donc provenir de cette diminution très forte d'anisotropie magnétique. L'étalement de ce processus en température peut se comprendre dans le cadre d'une distribution des températures de Verwey selon les domaines d'antiphase (voir figure 4.16). Le comportement des films les plus minces s'expliquerait alors par l'absence d'annulation de l'anisotropie, qui semble être corroboré par le caractère peu marqué (voire l'inexistence) du minimum de coercivité.

4.3.2 Taille des particules impliquées

Une manière d'accéder à la taille caractéristique de particules est d'étudier la susceptibilité de la phase haute température, *superparamagnétique* et d'effectuer un ajustement à l'aide d'une loi de Curie-Weiss. Ceci est difficile dans notre cas, pour deux raisons :

- les films de Fe_3O_4 sont ferromagnétiques tant en deça qu'au delà de T_V , qui coïncide avec T_g ou T_B pour les films les plus épais, la température de gel des films les plus minces étant inaccessible expérimentalement¹⁵.
- même en faisant abstraction de la remarque précédente, la susceptibilité est délicate à mesurer : les échantillons contiennent trop peu de matière pour que l'on puisse mesurer la susceptibilité *initiale*, et les courbes $\chi(T)$ obtenues à l'aide de la procédure décrite en 4.2.1.3 sont trop bruitées pour qu'un ajustement en loi de Curie-Weiss ait un sens.

Nous essaierons cependant d'estimer la taille des particules à partir de la partie haute température de la courbe M_{FC} , ce qui est justifié par le fait que dans notre cas particulier, le rapport M_{FC}/H est assez proche de la susceptibilité initiale χ_0 lorsque H vaut 1 kOe (voir figure 4.19 (a)). La loi de Curie-Weiss s'écrit pour un matériau ferro- ou antiferromagnétique :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3k_B(T - \theta)}{\mu_0 N m_{\text{eff}}^2} \quad (4.7)$$

où N désigne la densité d'atomes magnétiques et m_{eff} le moment magnétique effectif des ions et θ la température de Curie paramagnétique. L'application

¹⁵ il s'est révélé impossible de faire des mesures au delà de 500 K : il est délicat de chauffer un film de Fe_3O_4 sans provoquer sa transformation en un autre oxyde. Le changement de couleur de l'échantillon à l'issue de certaines expériences laisse peu de doute sur le caractère total et *irréversible* de cette transformation...

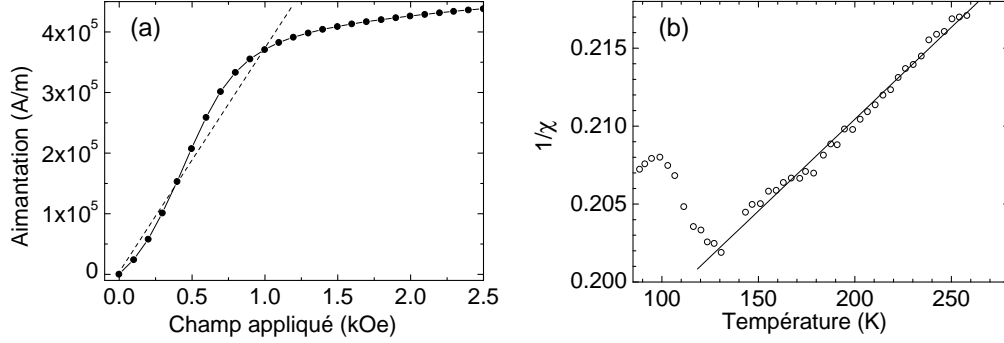


FIG. 4.19 – (a) courbe de première aimantation à 300 K, ici sur un échantillon de 50 nm d'épaisseur. La pente de la droite en pointillé sert à estimer la susceptibilité des échantillons. (b) Inverse de la susceptibilité (mesuré selon la méthode de (a)) en fonction de la température, et ajustement linéaire selon la loi de Curie-Weiss

de cette formule aux échantillons mesurés amène des valeurs très élevées pour m_{eff} , de l'ordre de $200 \mu_B$. Ceci est le signe d'un comportement collectif. Si l'on considère maintenant des agrégats de n ions fer, l'équation 4.7 devient :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3k_B(T - \theta)}{\mu_0 N n m_0^2} \quad (4.8)$$

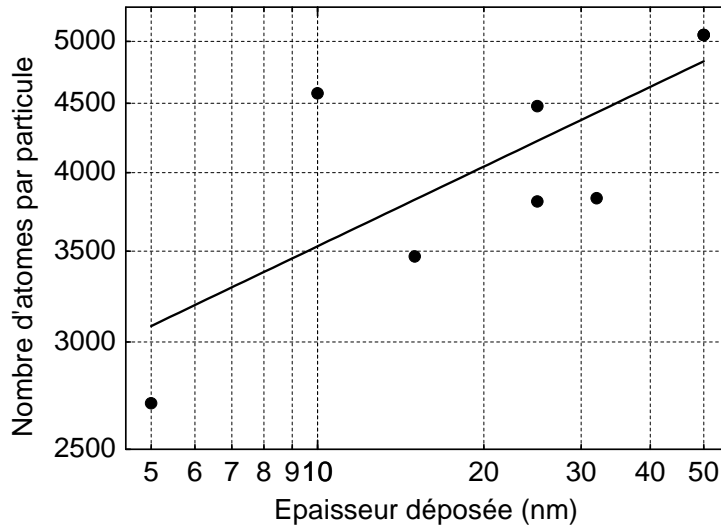


FIG. 4.20 – Taille des particules magnétiques obtenue à l'aide de 4.8, tracée en fonction de l'épaisseur déposée en échelle log-log. Le trait plein correspond au meilleur ajustement en loi de puissance, avec un exposant 0.2 ± 0.07 .

où m_0 désigne le moment magnétique d'un ion. En posant $m_0 = 4.1 \mu_B$ pour tenir compte de la présence de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la proportion 1:2 et des

différents couplages au sein de la maille (voir figure 1.13 page 29, on obtient pour n des valeurs comprises entre 2500 et 5000, avec une légère augmentation en fonction de l'épaisseur (voir figure 4.20). La dépendance est très faible, puisque l'exposant du meilleur ajustement en loi de puissance (assez mauvais étant donné la dispersion des points expérimentaux) réalisé pour comparer cette évolution à celle de la densité de parois d'antiphase étudiée au chapitre précédent, est de 0.2 seulement, très inférieur à celui qui serait attendu si les particules étaient les domaines d'antiphase ($3/2$, la taille latérale des domaines évoluant comme la racine de leur épaisseur qui est aussi celle du film). De plus, les tailles rapportées à la figure 4.20 sont très inférieures à celles des domaines d'antiphase : un domaine de 1000 nm^3 (volume caractéristique pour un film de 10 nm d'épaisseur d'après le chapitre précédent) contient plus de 40000 atomes, soit plus de dix fois la valeur obtenue expérimentalement. Si l'on suppose un comportement superparamagnétique, c'est à dire que les particules magnétiques sont indépendantes, la température de blocage obtenue en utilisant 4.4 est de l'ordre de 10 K , soit bien moins que les valeurs observées expérimentalement. Les particules sont donc en interaction, comme l'indiquent également les valeurs obtenues pour θ , environ -700 K quelle que soit l'épaisseur du film considéré, soit un fort couplage antiferromagnétique.

4.3.3 Vieillissement

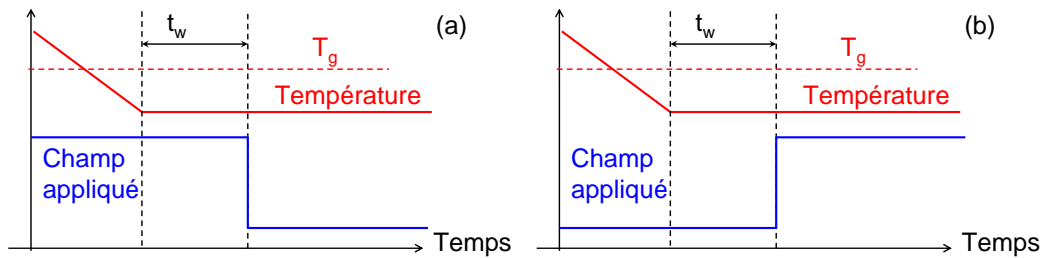


FIG. 4.21 – Procédures expérimentales des mesures de vieillissement. (a) aimantation thermorémanente; (b) procédure miroir, notée ZTRM.

Le comportement décrit en 4.3.1 est obtenu, pour les matériaux superparamagnétiques, mais aussi pour les assemblées de nanoparticules en interaction, dont le comportement se rapproche de celui des verres de spin [187] (on utilise de ce fait le terme de *superverre de spin*). Il n'est en fait possible de distinguer entre les deux types de comportement qu'en rajoutant une troisième variable en plus des seuls champ magnétique et température : le temps. Nous avons donc réalisé, en collaboration avec D. Parker et E. Vincent du Service

de Physique de l'Etat Condensé (CEA Saclay) deux séries d'expériences de vieillissement, propriété qui apparaît dans les verres de spin. Les procédures utilisées sont schématisées à la figure 4.21. Pour la mesure de l'aimantation thermorémanente, on refroidit l'échantillon sous champ, puis on attend un temps t_w à l'issue du refroidissement avant d'annuler le champ. On mesure ensuite la relaxation de l'aimantation en fonction du temps. La figure 4.21 (b) illustre la procédure dite "miroir" : on refroidit l'échantillon à champ nul, puis on attend t_w avant d'appliquer le champ. Dans les deux cas, un éventuel vieillissement se manifeste par une variation de l'aimantation avec le temps d'attente t_w .

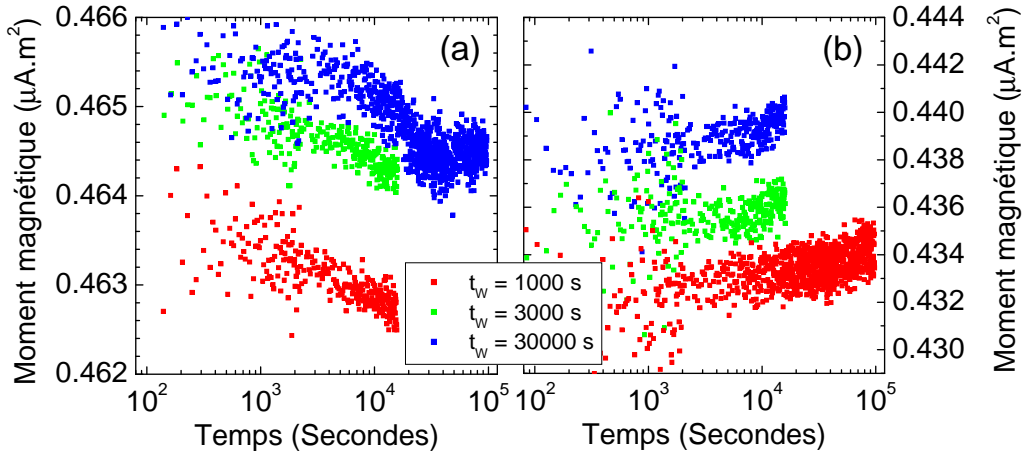


FIG. 4.22 – Expériences de vieillissements, réalisées à 70 K sur un échantillon de 25 nm d'épaisseur. (a) aimantation thermorémanente (b) procédure miroir (ZTRM).

Les résultats obtenus après descente de 140 à 70 K, en utilisant dans les deux cas un champ de 1 kOe, sont donnés à la figure 4.22. La relaxation est faible, ainsi que l'effet de vieillissement. On observe toutefois un léger effet de t_w , les courbes étant étagées de la même manière que pour un verre de spin : la réponse à l'application ou à la coupure du champ est plus faible lorsque t_w augmente. Le comportement est très similaire en partant d'un état FC ou ZFC, comme pour les verres de spin alors que nos échantillons sont magnétiques au dessus de leur "température de gel" (contrairement à un verre de spin qui est paramagnétique pour $T > T_g$), et possèdent donc un champ interne.

Nous pensons que l'effet est intrinsèque au matériau. Le trainage magnétique du Fe_3O_4 massif est en effet inhabituel : les mesures de MAE (magnetic after effect) montrent une série de pics en dessous de T_V et un large pic autour de 300K [55], alors que le trainage dû au dépiégeage des parois magnétiques

ou à la diffusion observé sur les métaux ferromagnétiques usuels (Fe, Co, Ni) est un mécanisme thermiquement activé, et ne devient observable qu'à plus haute température. A notre connaissance aucune expérience de vieillissement sur des monocristaux de Fe_3O_4 n'a été rapportée à ce jour, mais nous pensons qu'elle pourrait donner des résultats rappelant les nôtres.

4.4 Conclusion

Nous avons étudié le transport et le magnétisme des films de Fe_3O_4 en fonction de la température. L'étude de la transition de Verwey révèle l'existence d'une valeur limite d'environ 20 nm au delà de laquelle la température de Verwey est indépendante de l'épaisseur des films et proche de la valeur obtenue pour le Fe_3O_4 massif, la transition étant toujours du second ordre. Lorsque l'épaisseur est comprise entre 10 et 20 nm, les mesures directes (résistivité, aimantation FC) ne montrent plus qu'une transition atténuée, mais les mesures indirectes (susceptibilité, coercivité, aimantation ZFC) permettent d'observer des anomalies à une température un peu inférieure à 120 K. La transition est totalement invisible pour les échantillons d'épaisseur inférieure à 10 nm. Ces mesures ont par ailleurs confirmé de façon qualitative le lien existant entre transition de Verwey et qualité des échantillons, toute détérioration conduisant à une diminution de T_V . Concernant, l'évolution de la magnétorésistance en fonction de la température, une explication est proposée en supposant que la transition de Verwey se produit indépendamment dans chaque domaine d'antiphase, à une température qui varie de domaine à domaine. La variation en valeur absolue de la magnétorésistance pour $T < T_V$ proviendrait alors de la variation de la densité effective de parois, les porteurs ne traversant plus les parois limitant des domaines devenus isolants.

Les mesures d'aimantations field cooled (FC) et zero-field cooled (ZFC) révèlent de plus la présence d'irréversibilités quelle que soit l'épaisseur du film. Pour des épaisseurs supérieures à 20 nm, on observe un comportement réversible au dessus de T_V et une variation très brutale de l'aimantation ZFC dans l'intervalle correspondant à la transition de Verwey. Les films les plus minces se comportent comme un superparamagnétique (ou un verre de spin) dont la température de blocage (ou de gel) serait supérieure à la température de mesure la plus élevée, ici 300 K. Des ajustements à partir de la loi de Curie Weiss suggèrent que des groupes de quelques milliers de spins fluctuent ensemble comme des nanoparticules, leur température de blocage étant augmentée par l'effet de leurs interactions. Dans les films d'épaisseur supérieure à 20 nm, ces particules se débloquent brutalement à T_V sous l'effet de l'annulation de l'anisotropie magnétique. La taille des entités magnétiques et sa dépendance

Conclusion

en l'épaisseur des films permet d'exclure que les particules correspondent aux domaines d'antiphase qui contiennent au moins dix fois plus d'atomes de fer. Un léger vieillissement est de plus observé, signe supplémentaire que les particules sont bien en interaction.

Seconde partie

Polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

"L'égalité ne consiste pas en ce que tout le monde ait de l'orgueil, mais en ce que tout le monde ait de la modestie."

Antoine-Louis de SAINT JUST,
discours prononcé devant la Convention Nationale,
8 ventôse an II (26 février 1794)

Chapitre 5

Généralités sur les jonctions tunnel magnétiques

Ce chapitre a pour but d'introduire les concepts liés au transport tunnel qui seront utiles dans les deux chapitres suivants. On fera ainsi apparaître la notion de polarisation *effective*, ainsi que l'influence de la qualité de la barrière sur la magnétorésistance tunnel (en anglais tunnel magnetoresistance, d'où l'acronyme TMR). Nous évoquerons également certaines formes de couplages magnétiques pouvant exister à travers une barrière tunnel.

5.1 Transport tunnel

L'effet tunnel est connu pratiquement depuis les origines de la mécanique quantique, et il est devenu l'objet d'exercices élémentaires. Si l'approximation consistant à considérer une géométrie unidimensionnelle est justifiée dans le cas des jonctions tunnel par leur grande taille latérale, assimilée à une invariance par translation dans le plan de la jonction¹, il est par contre souvent abusif de considérer un profil de potentiel rectangulaire: si celui-ci n'est pas naturellement asymétrique, l'application d'une tension le déforme pour qu'il le devienne.

Le problème d'une barrière unidimensionnelle est suffisamment vieux pour qu'un grand nombre de modèles existent: dès 1930, Frenkel [188], cherchant à décrire le contact électrique entre deux métaux, suppose l'existence d'une épaisseur de vide entre les deux et propose en pratique une description de ce qui ne s'appelle pas encore une jonction tunnel. Les modèles pour une barrière idéale sont donc assez anciens, mais les premiers ne s'intéressent pas au cas où les électrodes sont magnétiques, et il faudra attendre les premières

1. ceci revient à dire que $\vec{k}_{//}$ est conservé au cours du passage à travers la barrière

jonctions métal Ferromagnétique/Isolant/Supraconducteur [189] pour que la dépendance en spin soit introduite. Les premiers effets de TMR notables obtenus à l'ambiante [2] et leur accord peu satisfaisant² avec les modèles alors existants ont poussé les théoriciens à développer des modèles prenant en compte le caractère nécessairement imparfait de la barrière tunnel.

5.1.1 Barrières idéales

5.1.1.1 Effet tunnel non dépendant du spin, approximation WKB

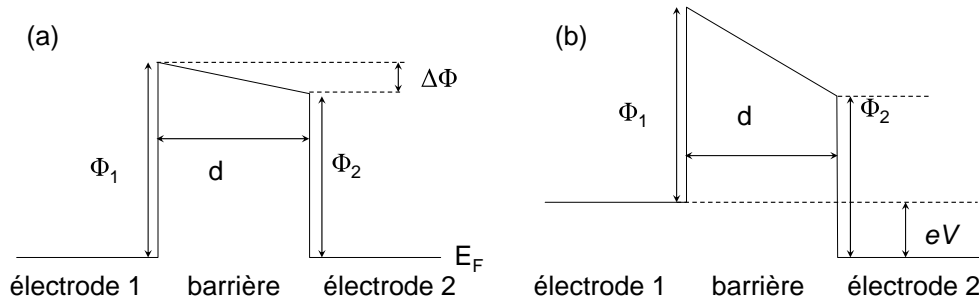


FIG. 5.1 – Profil de potentiel à travers une barrière tunnel (a): barrière non polarisée. (b) effet d'une tension V .

Dès l'instant où la barrière tunnel n'est plus rectangulaire, il n'existe plus de solution exacte au problème. Une première approche, pour une barrière trapézoïdale comme celle représentée à la figure 5.1 est de recourir à l'approximation dite Wentzer-Kramers-Brillouin (WKB)³. Celle-ci consiste, au premier ordre, à chercher les fonctions d'onde sous la forme:

$$\psi(x) \propto \frac{1}{\sqrt{k_{\perp}}} \exp \left(i \int_0^d k_{\perp} dx \right) \quad (5.1)$$

où d est l'épaisseur de la barrière et k_{\perp} la composante du vecteur d'onde perpendiculaire à la barrière⁴. La densité de courant est alors donnée par:

$$j = \frac{2e}{h} \sum_{\vec{k}_{//}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-2 \int_0^d 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (\Phi(x, V) - E_x)} dx \right) f(E) - f(E - eV) \quad (5.2)$$

2. en particulier concernant la dépendance en tension de la magnétorésistance tunnel, problème toujours ouvert à ce jour.

3. le lecteur trouvera une explication détaillée de cette approximation dans la référence 190

4. dans toute la suite, k , éventuellement muni d'un indice, désignera cette seule composante

où E est l'énergie de l'électron (supposé libre), $E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$, Φ le potentiel dans la barrière et V la tension appliquée. Plusieurs modèles [191–193] ont tenté, avec des approches légèrement différentes de donner la densité de courant pour une barrière trapézoïdale, dans laquelle Φ est donné par:

$$\Phi(x, V) = \Phi_1 + (\Phi_2 - eV - \Phi_1) \frac{x}{d} \quad (5.3)$$

où Φ_1 et Φ_2 sont les hauteurs de barrières, définies par rapport niveaux de Fermi de part et d'autre de la barrière. Simmons [191] remplace Φ par sa valeur moyenne, tandis que Stratton [192] utilise une méthode moins approchée mais beaucoup plus calculatoire. Brinkman *et al.* [193] quant à eux donnent le résultat d'un calcul numérique:

$$\frac{G(V)}{G(0)} = 1 - \left(\frac{A_0 \Delta \Phi}{16 \Phi^{3/2}} \right) eV + \left(\frac{9 A_0^2}{128 \Phi} \right) eV^2 \quad (5.4)$$

avec $A_0 = 4\sqrt{2m} \frac{d}{3\hbar}$ et $G(0) = \frac{e^2}{h^2 d} \sqrt{2m\Phi} e^{\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\Phi}}$

Φ désigne ici la hauteur de barrière *moyenne* tandis que $\Delta\Phi$ est l'asymétrie. Cette expression n'est valable que pour $\Delta\Phi/\Phi < 1$.

5.1.1.2 Effet tunnel dépendant du spin, hamiltonien de transfert

5.1.1.2.1 Modèle de Jullière

Une autre méthode consiste à considérer deux canaux de conduction séparés selon le spin des électrons [194]. Jullière l'utilise dès 1975 pour expliquer le premier effet de magnétorésistance tunnel jamais observé [1] en supposant indépendants les canaux de conduction pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow (ce qui requiert en particulier l'absence de spin-flip au sein de la barrière). Pour une énergie E donnée (qui n'est pas obligatoirement le niveau de Fermi E_F), l'intensité élémentaire circulant dans une jonction tunnel magnétique polarisée à la tension V est donnée par:

$$dI \propto |T(E)|^2 n^G(E - eV) n^D(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (5.5)$$

où n^G (resp. n^D) représente la densité d'états dans l'électrode de gauche (resp. de droite), $T(E)$ le coefficient de transmission tiré de la matrice de transfert et f la fonction de Fermi-Dirac. Comme $eV \ll E$ pour les tensions utilisées expérimentalement (généralement très inférieures à 0.5 V), on peut écrire

$$f(E - eV) - f(E) \simeq eV \delta(E - E_F) \quad (5.6)$$

et l'intégration de l'équation 5.5 donne alors simplement:

$$\frac{I}{V} \propto |T(E_F)|^2 n^G(E_F) n^D(E_F) \quad (5.7)$$

Les équations 5.5 et 5.7 ne font cependant pas intervenir le spin des électrons, qu'il faut maintenant introduire, en se rappelant que dans les directions \uparrow et \downarrow des densités d'état ne sont pas définies par rapport à une direction fixe *du laboratoire*, mais bien par rapport à l'aimantation *locale*, dont le sens peut différer dans les deux électrodes. On est donc amené à définir deux intensités, selon que les aimantations des électrodes sont parallèles ou anti-parallèles. Celles-ci peuvent s'écrire, dans le cadre du modèle à deux courants et en éliminant $T(E_F)$, qui est supposée constante:

$$I_P \propto n_{\uparrow}^G(E_F) n_{\uparrow}^D(E_F) + n_{\downarrow}^G(E_F) n_{\downarrow}^D(E_F) \quad (5.8)$$

$$I_{AP} \propto n_{\uparrow}^G(E_F) n_{\downarrow}^D(E_F) + n_{\downarrow}^G(E_F) n_{\uparrow}^D(E_F) \quad (5.9)$$

En définissant la polarisation en spin par :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (5.10)$$

on aboutit à la formule de Jullière [1]:

$$\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P^G P^D}{1 - P^G P^D} \quad (5.11)$$

Le modèle de Jullière constitue une première approche de la magnéto-résistance tunnel, qui fait ressortir le rôle essentiel de la polarisation en spin. Cependant, il n'est pas bien adapté à la description des systèmes épitaxiés, pour lesquels l'intégration sur le vecteur d'onde réalisée implicitement en 5.5 n'est pas valable, et ne tient pas compte de la symétrie (voire des symétries s'il y a plusieurs bandes) des électrons qui tunnellent.

5.1.1.2.2 Modèle de Slonczewski

Le modèle précédent néglige également la présence d'interfaces et donc de conditions aux limites, qui jouent pourtant un grand rôle. Toujours en se plaçant dans une approche *hamiltonien de transfert*, Slonczewski a proposé un modèle prenant en compte cet aspect [195]. Le modèle définit la notion de polarisation *effective* due à la nécessaire continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée à l'interface. Dans la barrière, ici rectangulaire, l'onde électronique est évanescence. Les fonctions d'onde électroniques sont alors de la forme:

$$\Psi_{\sigma} = A_{\sigma} e^{-\kappa x} + B_{\sigma} e^{\kappa x}, \sigma = \uparrow, \downarrow \quad (5.12)$$

La polarisation effective d'une électrode où les électrons \uparrow (resp. \downarrow) se propagent avec un vecteur d'onde k_\uparrow (resp. k_\downarrow) est alors donnée par [195]:

$$P^{\text{eff}} = \frac{k_\uparrow - k_\downarrow}{k_\uparrow + k_\downarrow} \frac{\kappa^2 - k_\uparrow k_\downarrow}{\kappa^2 + k_\uparrow k_\downarrow} \quad (5.13)$$

Si les aimantations des électrodes font entre elles un angle θ , la conductance est donnée par

$$G(\theta) = G_0(1 + P_1^{\text{eff}} P_2^{\text{eff}} \cos \theta) \quad (5.14)$$

avec

$$G_0 = \frac{\kappa}{\hbar d} \left[\frac{e\kappa (\kappa^2 + k_{1,\uparrow} k_{1,\downarrow}) (k_{1,\uparrow} + k_{1,\downarrow})}{\pi (\kappa^2 + k_{1,\uparrow}^2) (\kappa^2 + k_{1,\downarrow}^2)} \right] \times \left[\frac{e\kappa (\kappa^2 + k_{2,\uparrow} k_{2,\downarrow}) (k_{2,\uparrow} + k_{2,\downarrow})}{\pi (\kappa^2 + k_{2,\uparrow}^2) (\kappa^2 + k_{2,\downarrow}^2)} \right] e^{-2\kappa d} \quad (5.15)$$

Le principal défaut de ce modèle est de n'être vraiment valable que pour les barrières épaisses, puisqu'on suppose que les fonctions d'onde électroniques dans l'une et l'autre électrodes sont indépendantes. La validité de ces modèles (tant celui de Jullière que celui de Slonczewski) basés sur un formalisme de matrices de transfert est de plus problématique. Zhang et Lévy, en remarquant que le potentiel varie à l'échelle du paramètre de maille des cristaux considérés, en concluent [196] que ni le modèle de Slonczewski, ni l'approximation WKB ne sont réalistes. La longueur d'onde de de Broglie des porteurs, de l'ordre de l'Angström, n'est ni très supérieure (cas des semi-conducteurs où une modélisation par une barrière abrupte type Slonczewski est réaliste) ni très inférieure (hypothèse de l'approximation WKB) à la longueur caractéristique de variation du potentiel. Ces deux modèles aboutissent à la même décroissance exponentielle de la conductance tunnel, mais ne sont pas fiables pour prédire la valeur de la TMR.

Une autre limite de cette classe de modèles, développée dans les années 60, est qu'ils considèrent la densité d'états comme indépendante de l'énergie, ce qui se révèle trop simplificateur à l'usage. Par ailleurs, il est nécessaire d'adapter ces modèles afin de prendre en compte le caractère magnétique des électrodes.

5.1.1.3 Symétrie des fonctions d'ondes

Une barrière tunnel peut agir comme un *filtre orbital*, lorsque l'atténuation dépend de la symétrie des fonctions d'onde (de Bloch) considérées (voir figure 5.2). L'effet a été calculé théoriquement pour ZnSe [197] et MgO [198],

ainsi que pour l'alumine α qui transmet plus les électrons s que les électrons d [199].

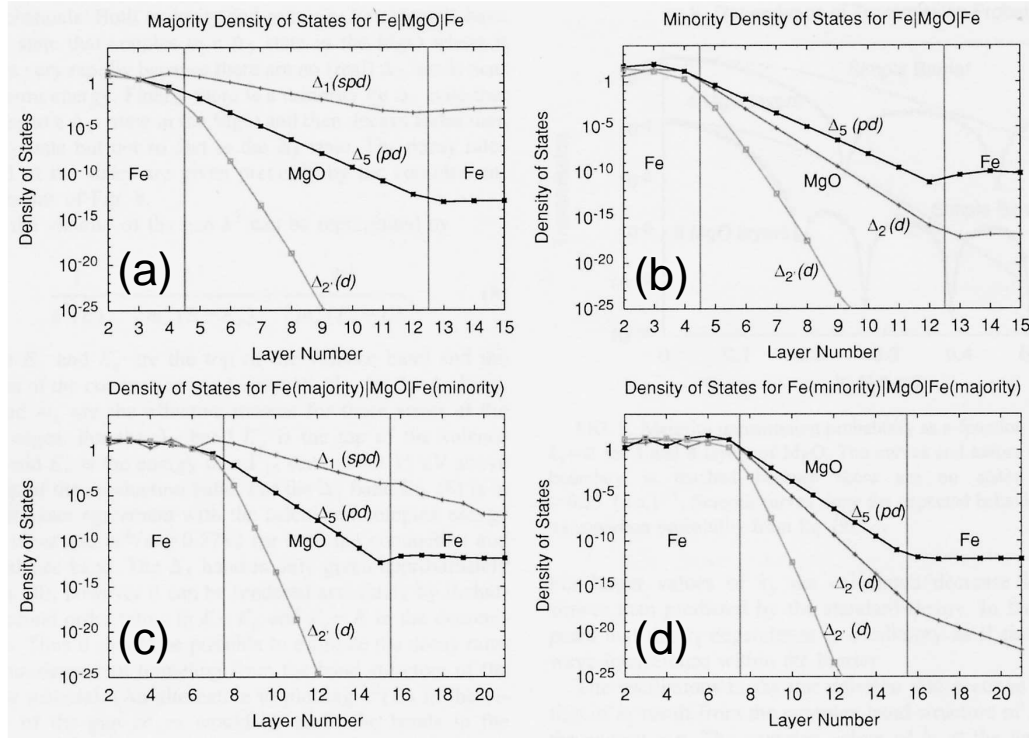


FIG. 5.2 – Calcul *ab initio* de la densité d'états dans une jonction tunnel Fe/MgO/Fe(001) épitaxiée, détaillée selon le spin des porteurs (défini *par rapport au laboratoire*), la configuration magnétique des électrodes, et la symétrie de la bande considérée. (a) spin \uparrow , configuration parallèle. (b) spin \downarrow , configuration parallèle. (c) spin \uparrow , configuration antiparallèle. (d) spin \downarrow , configuration antiparallèle (d'après [198]).

De plus, il faut dans certains cas prendre en compte le vecteur d'onde \vec{k} des électrons. Ainsi, la polarisation *intégrée* du fer, mesurée à l'aide de jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur, n'est que de 45 %, mais des calculs de structure de bande montrent une polarisation en spin quasi-totale suivant la direction (001) du fer cubique centré [200], et prédisent une TMR très importante, effectivement observée expérimentalement [201–204].

5.1.2 Barrières réelles

Les modèles décrits précédemment se placent dans des cas d'école et ne sont donc directement applicables qu'à des systèmes modèles comme les jonctions tunnel Fe/MgO/Fe (001) épitaxiées. L'effet tunnel est supposé direct et élastique; on néglige de plus toute influence de la température, supposée

nulle pour simplifier le problème. L'intense activité expérimentale qui s'est manifestée depuis les premiers résultats de TMR significatifs à température ambiante [2] a mis en évidence le caractère parfois trop simplificateur de ces hypothèses.

5.1.2.1 Dépendance de la TMR en température: rôle des états localisés

Il faut par exemple tenir compte de l'existence d'états localisés au sein de la barrière. Ceci paraît d'autant plus approprié que la très grande majorité des expériences utilisent des barrières amorphes, le plus souvent de l'alumine fabriquée par oxydation d'un film d'aluminium métallique sous plasma d'Ar/O₂ [205]. Même pour les jonctions utilisant des barrières épitaxiées, la taille latérale des jonctions, de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de μm , ne permet pas d'ignorer la présence de défauts [206].

5.1.2.1.1 Effet tunnel résonnant

Un premier mécanisme à prendre en compte est l'effet tunnel résonnant, où l'électron se localise pendant un temps autour d'un défaut présent dans la barrière (figure 5.3 (a)). En utilisant une démarche proche de celle de Slonczewski, la conductance g liée à ce mécanisme s'écrit, pour une transition donnée [207]:

$$g(\varepsilon \rightarrow \varepsilon') = \frac{e^2}{h} \frac{4\Gamma_G\Gamma_D}{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2 + (\Gamma_G + \Gamma_D)^2} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \quad (5.16)$$

avec: $\Gamma_G = E_0 e^{-2\kappa z_G}$ $\Gamma_D = E_0 e^{-2\kappa z_D}$

E_0 est la profondeur effective du puits de potentiel créé par le défaut, ε_1 l'énergie exacte du défaut, z_G et z_D les distances respectives de l'état localisé à chacune des deux interfaces. κ^{-1} représente la longueur de localisation. La conductance g , due à un état donné, est maximale lorsque $\varepsilon = \varepsilon' = \varepsilon_1$ et $\Gamma_G = \Gamma_D$, cette dernière condition étant équivalente à $z_G = z_D$ si la hauteur de barrière est uniforme. Si l'on suppose une distribution uniforme de ces défauts avec une densité ρ , il vient pour une jonction de surface S :

$$G_1^{\text{res}} = \frac{2e^2}{h} \rho S \kappa^{-1} E_0 e^{-\kappa d} \quad (5.17)$$

La dépendance en d n'est pas la même que celle obtenue avec le même formalisme dans le cas de l'effet tunnel direct (équation (5.15)). Certains groupes reportent d'assez bons ajustements obtenus en se basant sur ce modèle [208]. On constate de plus que si d est suffisamment grand, le transport tunnel

résonnant est dominant par rapport au transport tunnel direct. Il est possible de considérer l'effet tunnel résonnant faisant intervenir deux états localisés ou plus. Cependant les contraintes sur les énergies (qui doivent toutes être égales) mais aussi sur les positions (les défauts doivent être alignés) rendent ces mécanismes très peu efficaces en pratique.

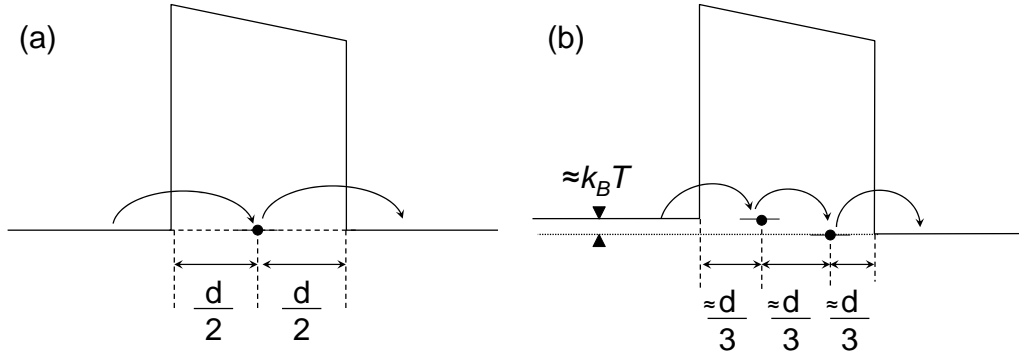


FIG. 5.3 – (a) effet tunnel résonant: la transmission de l'électron à travers la barrière a lieu *via* un état localisé situé au milieu de la barrière, qui a la même énergie. (b) effet tunnel inélastique: l'électron passe par deux (ou plus) états localisés au sein de la barrière. Du fait de l'agitation thermique, les énergies des états localisés peuvent être légèrement différentes de celle de départ et d'arrivée, et la position est moins cruciale que dans le cas précédent.

5.1.2.1.2 Effet tunnel inélastique

Considérer une température non nulle permet de peupler les niveaux de phonons, et autorise donc les processus inélastiques. Glazman et Matveev [209] ont ainsi développé un modèle faisant intervenir deux états localisés. L'agitation thermique permet de coupler des états localisés dont les énergies sont distantes de moins de $k_B T$. La situation spatialement optimale voit les deux états localisés situés sur la même perpendiculaire à l'interface, la découpant en trois parties égales. Cependant les deux états peuvent être distants de $\delta z = \kappa^{-1}$ de leurs cotes optimales, et le deuxième peut être latéralement espacé de $\delta \rho = \sqrt{\kappa^{-1} d}$ du premier (voir figure 5.3 (b)). Contrairement à tous les processus décrits précédemment, ce mécanisme dépend de la température. Dans la limite des faibles tensions ($eV \ll k_B T$), il vient:

$$G_2^{\text{hop}}(T) \propto (k_B T)^{4/3} g^2 e^{-2\kappa d/3} \quad (5.18)$$

Ce type de conductance tend à dominer l'effet tunnel résonnant lorsque la température et surtout l'épaisseur de la barrière augmentent. Glazman et

Matveev ont aussi estimé les valeurs de conductance liées aux processus impliquant un nombre N d'états:

$$G_N^{\text{hop}}(T) \propto (k_B T)^{N - \frac{2}{N+1}} g^N \exp \left[\left(1 + \frac{1}{N+1} \right) \kappa d \right] \quad (5.19)$$

La conduction à toute température est la somme des contributions de chaque canal:

$$G_{\text{tot}}(T) = G_0^{\text{dir}} + G_1^{\text{res}} + \sum_{N=2}^{\infty} G_N^{\text{hop}}(T) \quad (5.20)$$

Des relations très similaires (mêmes exposants) font intervenir eV à la place de $k_B T$ dans la limites des basses températures et/ou fortes tensions ($eV \gg k_B T$). Xu *et al.* [207] obtiennent des résultats en excellent accord quantitatif pour la variation de la conductance en fonction de la tension aux bornes de jonctions tunnel *non magnétiques*. Shang *et al.* [210] utilisent également ce mécanisme de conduction par saut pour expliquer la variation de la TMR avec la température. Leur modèle comporte deux aspects:

- la polarisation en spin dépend de la température:

$$P(T) = P_0 (1 - \alpha T^{3/2}) \quad (5.21)$$

- les états localisés font apparaitre un canal de conduction *indépendant du spin*, de conductance:

$$G_{\text{SI}} \propto T^\gamma \quad (5.22)$$

On a alors

$$G = G_0^{\text{dir}} (1 - P_1 P_2 \cos \theta) + G_{\text{SI}} \quad (5.23)$$

Avec une barrière d'alumine amorphe de 1.5 nm environ,, ce groupe obtient $\gamma \simeq 4/3$, indiquant que c'est le canal $N = 2$ qui contribue principalement à la conduction indépendante du spin. Le processus tunnel direct n'étant pas affecté par la température, ce "modèle à trois courants" (courant tunnel direct de spin \uparrow , courant tunnel direct de spin \downarrow , courant non polarisé) permet de comprendre pourquoi la TMR décroît quand la température augmente. Une faible décroissance est ainsi signe de bonne qualité cristalline.

5.1.2.2 Rugosité

5.1.2.2.1 Points chauds

Quelle que soit la méthode utilisée pour la fabrication des couches minces servant de base aux jonctions tunnel magnétiques, une certaine rugosité de

la barrière est inévitable. En plus de la rugosité de l'électrode sur laquelle est déposée la barrière, cette dernière possède une rugosité intrinsèque. Puisque tous les mécanismes de transport tunnel discutés jusqu'à présent dépendent exponentiellement de l'épaisseur de la barrière, toute variation, même faible, de celle-ci provoque l'apparition de *point chauds*.

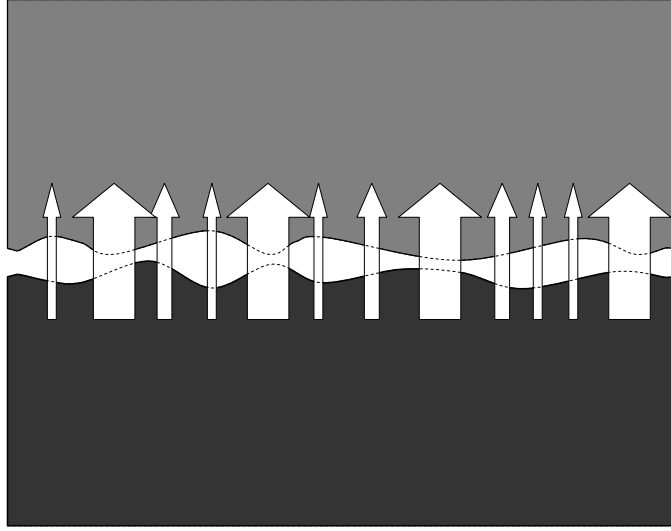


FIG. 5.4 – Représentation schématique de la conduction tunnel à travers une barrière rugueuse (la largeur des flèches correspond à la densité de courant traversant localement la barrière). Le courant tunnel passe essentiellement par les quatre points chauds

Bardou a proposé un modèle faisant ressortir l'influence de la rugosité sur la conductance tunnel [211]. Il considère une répartition gaussienne des épaisseurs locales de la barrière (le potentiel est supposé rectangulaire), et montre que la distribution spatiale du coefficient de transmission t suit alors, pourvu que l'épaisseur soit suffisante, une loi log-normale:

$$P(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa\sigma t}} \exp \left[-\frac{1}{2\kappa^2\sigma^2} \left(2 \ln \left(2\sqrt{\frac{B}{t}} \right) - \kappa d_0 \right)^2 \right] \quad (5.24)$$

d_0 désigne l'épaisseur moyenne de la barrière, σ l'écart type de la gaussienne utilisée, et:

$$B = \frac{\Phi^2}{4E(\Phi - E)} \quad (5.25)$$

L'intensité transmise en un point de la barrière tunnel est proportionnelle à t . La validité de ce modèle a été vérifiée expérimentalement par des mesures d'AFM à pointe conductrice [212], et les résultats sont en assez bon accord.

Cette technique permet donc d'avoir accès à la variation d'épaisseur de la barrière *seule*, et permet de vérifier qu'une très grande partie du courant tunnel passe par un petit nombre de points chauds (dans le cas de la référence 212, la moitié du courant passe dans seulement 10 % de la surface de la jonction).

5.2 Couplages magnétiques à travers une jonction tunnel

5.2.1 Effet peau d'orange

Le modèle du couplage "peau d'orange" a été proposé par Louis Néel en 1962 [213]. Il intervient lorsque les deux électrodes sont séparées par une barrière rugueuse, et que les rugosités aux deux interfaces sont corrélées (voir figure 5.5). Le cycle mineur correspondant au retournement de la seule électrode douce apparaît décalé d'un champ H_N . Néel se place dans le cas simple d'une rugosité sinusoïdale, suivant une seule direction⁵. Le champ de couplage vaut alors :

$$H_N = \frac{\pi^2}{\sqrt{2}} \times \frac{h^2}{\lambda e_F} M_S \exp \left(\frac{-2\pi\sqrt{2}e_S}{\lambda} \right) \quad (5.26)$$

où h et λ sont respectivement l'amplitude et la longueur d'onde du profil de rugosité, e_F et M_S l'épaisseur et l'aimantation à saturation de la couche libre, et e_S l'épaisseur de la barrière.

Un couplage analogue a pu être attribué à la *rugosité magnétique*, c'est à dire la variation locale et aléatoire de l'anisotropie [214]. Celui ci a alors une beaucoup plus longue portée que le couplage peau d'orange "classique". Certains auteurs suggèrent de plus que l'effet peau d'orange pourrait entraîner non seulement un couplage ferromagnétique, mais aussi *biquadratique* comme celui observé dans les systèmes GMR [215].

La mesure de l'effet peau d'orange n'est pas aisée, car ce couplage n'est généralement pas le seul présent. Les mesures de magnétométrie sur un film de surface macroscopique permettent de rendre les effets magnétostatiques (*cf.* paragraphe suivant) négligeables mais ne donnent pas *a priori* la valeur du décalage en champ dans les conditions d'utilisation du dispositif. La taille typique des jonctions lithographiées rend les deux couplages, magnétostatique et peau d'orange, du même ordre de grandeur, mais une analyse minutieuse

⁵. cette situation permet cependant de traiter le cas général à l'aide d'un développement en intégrale de Fourier

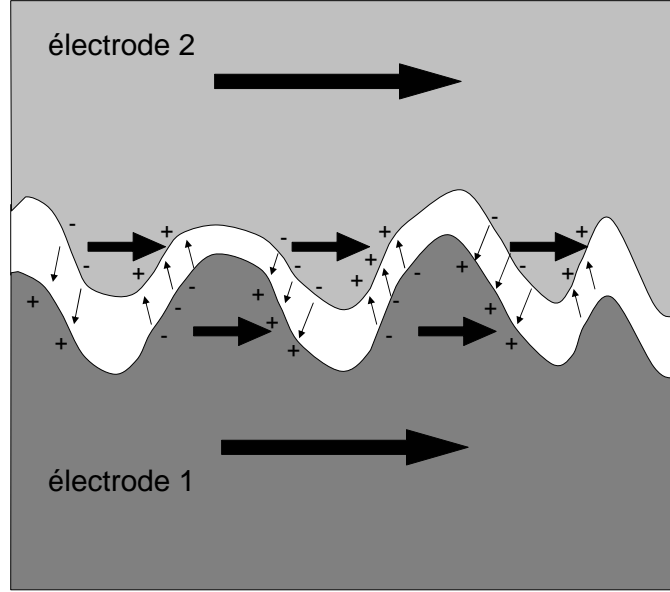


FIG. 5.5 – Représentation schématique (et exagérée!) d'une barrière conduisant à un couplage peau d'orange. La rugosité entraîne l'apparition de masses magnétiques (symbolisées par les signes "+" et "-") de part et d'autre de la barrière. Un couplage dipolaire entre électrodes apparaît donc.

de séries de mesures effectuées sur des jonctions de taille différentes permet de séparer les deux contributions [216]. Enfin il est possible d'estimer indirectement l'effet à partir de micrographies TEM en coupe transverse [217]. Ces trois méthodes donnent des résultats en assez bon accord dans les limites de la précision expérimentale.

Le couplage peau d'orange est assez fort pour provoquer une duplication des domaines magnétiques de la couche dure au sein de la couche douce [218, 219]. Les courbes de TMR comprennent alors des plateaux situés entre les valeurs extrêmes atteintes lorsque la jonction est dans un des deux états parallèle ou antiparallèle et le système ne peut plus représenter un bit élémentaire.

5.2.2 Couplage magnétostatique

Sur les surfaces latérales d'un film magnétique se forment des inhomogénéités d'aimantation ou "charges" magnétiques, qui engendrent à leur tour un champ de fuite (voir figure 5.6).

Celui-ci est négligeable devant le couplage peau d'orange pour une couche de surface macroscopique, mais devient du même ordre de grandeur pour une structure lithographiée pour lesquelles le rapport surface latérale/surface

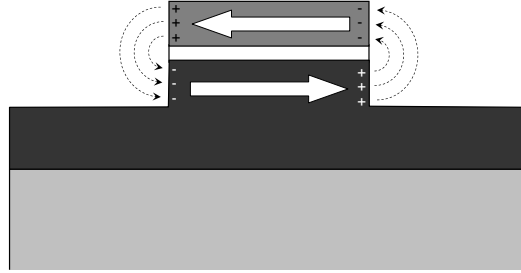


FIG. 5.6 – Couplage magnétostatique dans une jonction tunnel lithographiée

totale est bien supérieur. Le couplage est inversement proportionnel à la taille de la jonction selon la direction de l'aimantation [220], mais peut cependant être utilisé pour adapter la réponse en champ de jonctions pourtant fabriquées à partir du même film, d'un comportement linéaire et anhystérétique au cycle carré usuel [221].

5.2.3 Couplage créé par les parois de domaines

Les charges magnétiques présentes dans une jonction tunnel sont à l'origine d'un autre effet, plus pernicieux d'un point de vue technologique: lorsque l'on fait subir un grand nombre de cycles en champ à la couche douce d'une jonction de type *hard/soft*⁶, la couche dure se désaimante progressivement, alors même que le champ appliqué reste toujours très inférieur à son champ coercitif [222]. Cet effet a pu être attribué aux champs de fuite créés par les parois de domaines ancrées aux défauts de la couche douce [222–225], observés par microscopie de Lorentz [223] et microscopie XPEEM⁷ [225]: même si le champ appliqué ne dépasse pas 200 Oe, les champs de fuites engendrés par les parois de Néel présentes dans les films minces peuvent atteindre 6 kOe. La décroissance de l'aimantation de la couche dure est logarithmique, et un millier de cycles et donc d'opérations d'écriture peuvent s'avérer suffisants pour la désaimanter complètement [225], rendant la jonction inutilisable pour le stockage de données.

5.2.4 Couplage par échange indirect

Les couplages décrits précédemment ne sont pas propres aux jonctions tunnel. Le couplage dit par *échange indirect*, au contraire, est lié au phénomène de transport tunnel lui même, et serait donc présent même au sein

6. c'est à dire constituée de deux matériaux de coercivité très différentes

7. X-ray PhotoEmission Electron Microscopy.

d'une jonction "idéale": au cours du fonctionnement d'une jonction tunnel, un courant *polarisé en spin* circule d'une électrode à l'autre, justifiant le nom associé au phénomène.

Slonczewski, dans son modèle de transport tunnel [195], propose l'expression suivante pour l'intensité du couplage:

$$J = \frac{U - E_F}{8\pi d^2} \times \frac{8\kappa^3 (\kappa^2 - k_\uparrow k_\downarrow) (k_\uparrow - k_\downarrow)^2 (k_\uparrow + k_\downarrow)}{(\kappa^2 + k_\uparrow^2) (\kappa^2 + k_\downarrow^2)} e^{-2\kappa d} \quad (5.27)$$

où U et d sont la hauteur et l'épaisseur de la barrière, k_\uparrow et k_\downarrow les vecteurs d'ondes dans les électrodes (supposées identiques pour simplifier) et κ le vecteur d'onde dans la barrière. Ce couplage peut donc être ferromagnétique ou antiferromagnétique suivant les matériaux utilisés, et décroît très rapidement lorsque l'épaisseur de la barrière augmente. Ce modèle a été confronté à l'expérience avec succès, par une étude du couplage dans des jonctions entièrement épitaxiées Fe/MgO/Fe [206].

Chapitre 6

Elaboration d'une barrière tunnel de γ -Al₂O₃

L'objectif de ce chapitre est de décrire la croissance d'une fine couche de γ -Al₂O₃, destinée à agir comme barrière tunnel, sur un film de Fe₃O₄¹. Trois aspects ont été pris en compte dans l'optimisation des paramètres de croissance, et seront donc détaillés dans la suite :

- stœchiométrie à l'interface Fe₃O₄/ γ -Al₂O₃
- qualité cristalline de la barrière
- découplage magnétique entre la couche de Fe₃O₄ et la seconde couche magnétique, déposée sur γ -Al₂O₃

Par ailleurs, nous évoquerons également la croissance de la seconde électrode magnétique (Fe₃O₄ et Co) intervenant dans une jonction tunnel magnétique.

6.1 Introduction à l'alumine

6.1.1 Les différentes structures

La forme thermodynamiquement stable de l'alumine est la phase α , de structure corindon. Bien qu'étant la seule phase d'équilibre, celle-ci ne se forme qu'à très haute température ($T \geq 1300$ °C). Il existe donc à température ambiante un grand nombre de phases métastables, que l'on peut séparer

1. Une partie des résultats de ce chapitre (correspondant aux figures 6.2, 6.3, 6.8 et 6.10) ont été publiés dans:

A.M. Bataille, J.-B. Moussy, F. Paumier, S. Gota, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, P. Seneor, K. Bouzehouane et F. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **86** 012509 (2005)

en deux catégories selon qu'elles font intervenir un réseau cubique face centré (CFC) ou hexagonal compact (HCP) d'ions oxygène.

Cette dernière classe est la plus nombreuse [226] : outre la phase stable α , elle contient la phase κ (orthorombique) et χ (hexagonale), mais aussi des phases monocliniques θ' , θ'' et λ . Le groupe des aluminés à réseau d'oxygène CFC comporte quatre polymorphes métastables : les phases θ (monoclinique), δ (tétragonale ou orthorombique selon les auteurs) γ et η (cubiques type spinelle). La structure θ - Al_2O_3 est la seule connue exactement parmi ces phases métastables. Les phases γ et η sont extrêmement proches, à tel point que la plupart des auteurs appellent γ - Al_2O_3 toute phase d'alumine cubique.

Toutes deux ont il est vrai en commun de cristalliser dans une structure spinelle contenant des lacunes en aluminium, une pour 9 atomes Al. En effet si l'on considère trois mailles spinelle, on obtient la formule Al_9O_{12} . Retirer un atome d'aluminium aboutit à Al_8O_{12} et donc à la stœchiométrie Al_2O_3 . La distinction entre les deux phases se fait selon que les lacunes sont toutes en site A, tétraédriques (γ - Al_2O_3) ou bien toutes en sites B, octaédriques (η - Al_2O_3) [227]. Ces deux structures ne doivent cependant être considérées que comme deux cas idéaux, toute répartition intermédiaire des lacunes étant possible [228]. Aucun ordre sur les lacunes n'a pu être mis en évidence expérimentalement [227], et certaines simulations suggèrent un très faible écart en énergie entre les différentes configurations possibles [229].

6.1.2 Intérêts technologiques

6.1.2.1 Catalyse

La catalyse est l'application "traditionnelle" de l'alumine, et cette utilisation industrielle a justifié de très nombreuses recherches. Les différents catalyseurs sont pour l'essentiel obtenus à partir de minerai d'alumine hydratée. Les différentes phases sont obtenues par chauffage du minerai [227] : la gibbsite donne χ - puis κ - Al_2O_3 , la boehmite γ - puis δ - et enfin θ - Al_2O_3 , la bayerite η - puis θ - Al_2O_3 . Lorsque l'on chauffe au delà de 1300 °C, on aboutit à la phase α - Al_2O_3 , qui est la phase stable. On obtient ainsi des matériaux très poreux, dont la très grande surface spécifique (jusqu'à 300 m²/g) est particulièrement intéressante pour la catalyse.

Il est intéressant de noter que malgré la grande proximité de leurs structures cristallines, γ et η - Al_2O_3 ont des activités catalytiques très différentes : la seconde est cent fois plus acide au sens de Lewis (*i.e.* acceptrice d'électrons) que la première. Ceci a pu être expliqué en terme de relaxation de surface [228]. En effet si les structures *massives* des deux aluminés spinelles sont très proches, leurs surfaces relaxent très différemment : η - Al_2O_3 est ca-

ractérisée par la présence d'ions Al^{3+} en environnement *quasi-tri-coordonné* en surface, tandis que le dernier plan de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comporte un grand nombre d'ions Al^{3+} en sites *quasi-octaédriques* [228] Le premier type de coordinence engendre des ions particulièrement réactifs.

6.1.2.2 Oxydes à haute permittivité

L'alumine fait partie des matériaux pressentis pour remplacer le SiO_2 en tant qu'oxyde de grille dans les composants type CMOS, du fait de sa grande constante diélectrique ($\varepsilon_r = 8$). Un des avantages potentiels de l'alumine serait la faible diffusion de l'oxygène au sein du matériau, ce qui empêcherait la formation de SiO_2 à l'interface Al_2O_3 /Si. Ceci semble confirmé par une étude récente [230], du moins pour des traitements thermiques modérés. Il semble de plus possible d'utiliser les films d'alumine épitaxiés sur silicium (structure spinelle de type γ - ou $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) comme barrière de diffusion pour l'oxygène, et ainsi d'utiliser d'autres oxydes ayant une permittivité encore plus grande (HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 ...). Un dernier intérêt du dépôt d'alumine sur silicium est la possibilité d'épitaxier sur l' Al_2O_3 un film de silicium d'excellente qualité (rugosité de 0.2 nm pour une épaisseur de...400 nm!), formant un dispositif type Silicon On Insulator (SOI) [231].

6.1.2.3 Barrières tunnel

L'alumine apparaît également comme un matériau de choix pour les barrières de jonctions tunnel. Les premiers dispositifs remontent à plus de trente ans [232] et les barrières des premières jonctions tunnel magnétiques montrant une TMR notable à l'ambiante étaient constituées d' AlO_x amorphe [2]. Des procédés d'élaboration d' AlO_x amorphe simples et robustes ont ensuite été mis au point pour ces systèmes à électrodes métalliques (cobalt, CoFe, permalloy...). Les avantages de ces films amorphes résident dans leur très faible rugosité, leur continuité (même pour des épaisseurs inférieures au nanomètre) et le caractère inerte de la surface obtenue une fois le film élaboré.

Cependant, comme on le verra dans la suite, le dépôt de films d'alumine cristalline s'avère ardu, ce qui explique l'utilisation d'autres oxydes (SrTiO_3 , MgO ...) dans les systèmes entièrement épitaxiés. Le dépôt d'une fine couche d'alumine cristalline sur une électrode ferromagnétique constitue donc un résultat *en soi*.

6.1.3 Elaboration de films d'alumine : état de l'art

6.1.3.1 Alumine amorphe

6.1.3.1.1 Oxydation naturelle

Cette méthode consiste à déposer dans un premier temps un film d'aluminium métallique² puis à introduire dans l'enceinte sous vide une pression partielle d'oxygène pur, qui peut être importante (jusqu'à 200 Torr!). Les temps d'oxydation sont de l'ordre de la dizaine de minutes, une oxydation trop longue conduisant à une détérioration de l'électrode située sous la barrière [233]. Cette méthode ne donne cependant pas toujours des barrières continues, même si une oxydation en deux étapes peut améliorer sensiblement les résultats [234].

6.1.3.1.2 Post-oxydation par plasma

L'élaboration de la barrière commence, comme dans le cas précédent, par le dépôt d'un film d'Al métallique. Celui-ci est ensuite oxydé par un plasma d'oxygène et d'argon [85], une tension positive étant appliquée à l'échantillon. Les temps d'oxydation sont beaucoup plus courts que dans le cas de l'oxydation naturelle, de l'ordre de la minute. Là encore, une oxydation trop courte (qui laisse un film d'Al métallique à l'interface) ou trop longue diminue très sensiblement la magnétorésistance tunnel [205]. Une fois maîtrisée, cette méthode montre une bonne reproductibilité, et permet la fabrication de barrières plus homogènes [235]. Elle s'est révélée très bien adaptée aux jonctions tunnel à électrodes métalliques, amenant des TMR importantes à température ambiante [236].

6.1.3.2 Alumine épitaxiée

6.1.3.2.1 Oxydation d'alliages d'aluminium

Il est possible de faire croître des films d' Al_2O_3 par oxydation de surfaces d'alliages métalliques contenant de l'aluminium. Les deux surfaces de choix sont $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ et $\text{NiAl}(110)$ [237–239]. Dans ce dernier cas, l'exposition à environ 1000 Langmuir³ d' O_2 à 550 K conduit à la formation de deux bicouches Al-O, soit 0.5 nm d'alumine. La phase déposée est proche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, bien que la formation de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ soit observée par endroit. On obtient ainsi une surface modèle pour les études de catalyse, l'intérêt de la croissance sur substrat métallique étant de permettre des études par microscopie à effet tunnel.

² étant donné la technique de croissance utilisée (souvent la pulvérisation cathodique), la couche d'Al est polycristalline.

³ 1 Langmuir = exposition à une pression partielle d'un μTorr pendant une seconde

6.1.3.2.2 Dépôts par CVD

Le procédé d'élaboration de films d' Al_2O_3 épitaxiés sur silicium (100) par Chemical Vapor Deposition a été décrit pour la première fois il y a une quinzaine d'années [240]. La phase obtenue est une spinelle, souvent notée $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sans justification précise. Ce type de dépôt suscite actuellement un vif intérêt, puisqu'il est possible de réaliser des hétérostructures type SOI, ou de se servir du film de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme couche tampon [241].

6.1.3.2.3 Epitaxie par jets moléculaires

Quelques articles rapportent également la croissance de film d'alumine par épitaxie par jets moléculaires. Les substrats utilisés sont métalliques : rhénium, rubidium [242] ou bien tantale [243]. Un fort chauffage du substrat (au moins 900 K) est requis pour obtenir une croissance bidimensionnelle sur Ta (110), qui n'est cependant obtenue que pour des films ultraminces, moins de 1.5 nm.

Aucun cliché LEED n'est par ailleurs observable pour une température de substrat inférieure à 970 K pour les films déposés sur Re (0001) ou Ru (0001), et la croissance reste de toute façon tridimensionnelle, le réseau d'oxygène étant seul bien ordonné. La phase obtenue est encore $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Récemment, des dépôts d'alumine spinelle sur Si (111) ont été rapportés [231]. Le codépôt Al- N_2O permet d'obtenir des films épitaxiés pour des températures de dépôt inférieures à 750 °C. Si la température du substrat est trop haute, le plasma de N_2O a en effet tendance à détériorer le substrat de silicium en le gravant. Il est par ailleurs possible d'améliorer la qualité de la surface du film d' Al_2O_3 en déposant à froid une couche d'aluminium métallique de 1 nm, puis en faisant un recuit à 900 °C. L'aluminium se désorbe alors, laissant une surface d' Al_2O_3 bien moins rugueuse, et toujours terminée aluminium (ce dernier point se révèle important pour le dépôt de Si sur Al_2O_3).

6.2 Dépôt d'aluminium métallique sur une couche de Fe_3O_4

Les couches minces d'alumine utilisées en tant que barrière de potentiel dans les jonctions tunnel magnétiques à électrode sont élaborées selon une méthode aujourd'hui bien maîtrisée (voir 6.1.3.1.2). Cependant, cette dernière semble difficilement utilisable pour la croissance d'alumine sur un autre oxyde, puisque l'aluminium a très fortement tendance à réagir avec l'oxygène de la couche servant de substrat [244].

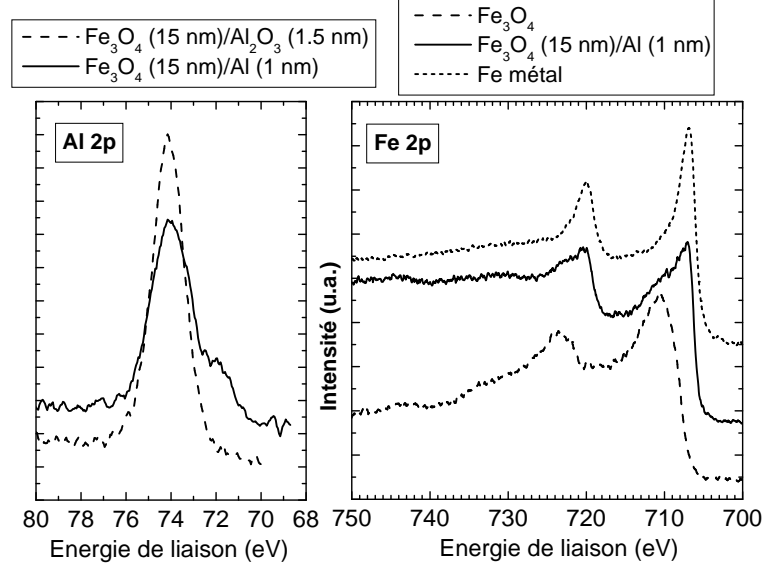


FIG. 6.1 – XPS aux raies de photoélectrons $2p$ de l'aluminium à (gauche) et du fer (à droite)

Les expériences réalisées au laboratoire ont nettement confirmé cette inadaptation de la méthode aux oxydes : le spectre XPS d'un film de 15 nm de Fe_3O_4 est profondément modifié après que le film a été recouvert⁴ d'1 nm d'aluminium métallique (voir figure 6.1). En effet, le pic $\text{Fe } 2p^{3/2}$ apparaît dédoublé ; le fin pic principal est attribuable à la forme *métallique* du fer tandis que le pic dû à la forme oxydée n'apparaît plus que comme un épaulement. L'XPS à la raie Al $2p$ montre par ailleurs que celui-ci est essentiellement présent sous sa forme oxydée (pic centré autour de 74 eV), tandis que le signal correspondant à la forme métallique (pic entré à 72 eV) n'est visible, là aussi, que comme un épaulement.

Les processus de fabrication décrits en 6.1.3.1 ne sont donc pas adaptés au dépôt sur une couche de magnétite puisque le dépôt d'une couche d'Al métallique entraîne une forte détérioration du Fe_3O_4 recouvert à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x$, très probablement irréversible en raison des énergies de formation des différents composés. La demi-métallicité supposée de Fe_3O_4 étant très sensible à la structure cristalline, il nous faut par ailleurs assurer la possibilité de déposer une seconde électrode de Fe_3O_4 *épitaxiée*, et donc dans un premier temps parvenir à épitaxier une couche d' Al_2O_3 sur Fe_3O_4 .

4. le dépôt d'aluminium a été effectué à température ambiante

6.3 Influence d'un dépôt d' Al_2O_3 sur les propriétés d'un film de Fe_3O_4

6.3.1 Conditions de dépôt

Etant donnée l'inadaptation du procédé de croissance standard, nous avons entrepris de faire croître un film d'alumine sur Fe_3O_4 par codépôt en utilisant la source d'oxygène atomique et une cellule de Knudsen contenant de l'aluminium métallique. Lors de l'élaboration des multicouches, les films d'alumine sont déposés à la suite de ceux de Fe_3O_4 . Il n'est alors pas envisageable de changer la température de dépôt entre les deux couches, en raison de l'inertie thermique de l'échantillon et son support. La croissance de Fe_3O_4 s'étant montrée assez sensible à la température du substrat [84], nous avons choisi de fabriquer les bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ à la température optimale pour la croissance de Fe_3O_4 , évaluée à 450 °C. Une fois la température fixée, deux paramètres seulement sont contrôlables par l'expérimentateur, à savoir le flux d'aluminium et la pression d'oxygène dans la cavité RF⁵.

6.3.2 Stœchiométrie à l'interface

Comme évoqué au chapitre précédent, les interfaces jouent un rôle prépondérant dans le transport tunnel. De ce fait, élaborer des électrodes d'oxydes se révèle délicat, puisque ceux-ci ont souvent un diagramme de phase complexe, et peuvent exister sous plusieurs formes. C'est en particulier le cas des oxydes de fer, Fe_3O_4 pouvant être vu comme une forme intermédiaire au sein d'un continuum allant de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à FeO (voir 1.1.3.2 page 10). Nous avons donc systématiquement mesuré les spectres XPS au niveau Fe $2p$ *une fois la couche de Fe_3O_4 recouverte par l' Al_2O_3* . Ceci est possible tant que la couche d'alumine n'est pas trop épaisse : le libre parcours moyen d'électrons ayant une énergie cinétique de 800 eV⁶ est d'environ 1.5 nm dans les oxydes, et en pratique le signal de la raie de photoélectrons Fe $2p$, bien qu'atténué, reste exploitable tant que l'épaisseur d' Al_2O_3 ne dépasse pas 5 nm.

La figure 6.2 montre le résultat de deux séries d'expériences réalisées soit à flux d'aluminium constant (fig. 6.2 (a)), soit à flux d'oxygène constant (fig. 6.2 (b)). Dans les deux cas, il est possible d'obtenir un spectre très semblable à celui d'un film de Fe_3O_4 non recouvert par de l'alumine, pourvu que les flux *relatifs* d'aluminium et d'oxygène soient corrects. D'un point de vue

5. la puissance de la source plasma est pour tous les dépôts fixée à 350 W

6. tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'une source utilisant la raie $\text{Al } K_\alpha$ à 1486.6 eV, et l'énergie de liaison de la raie Fe $2p$ est d'environ 700 eV

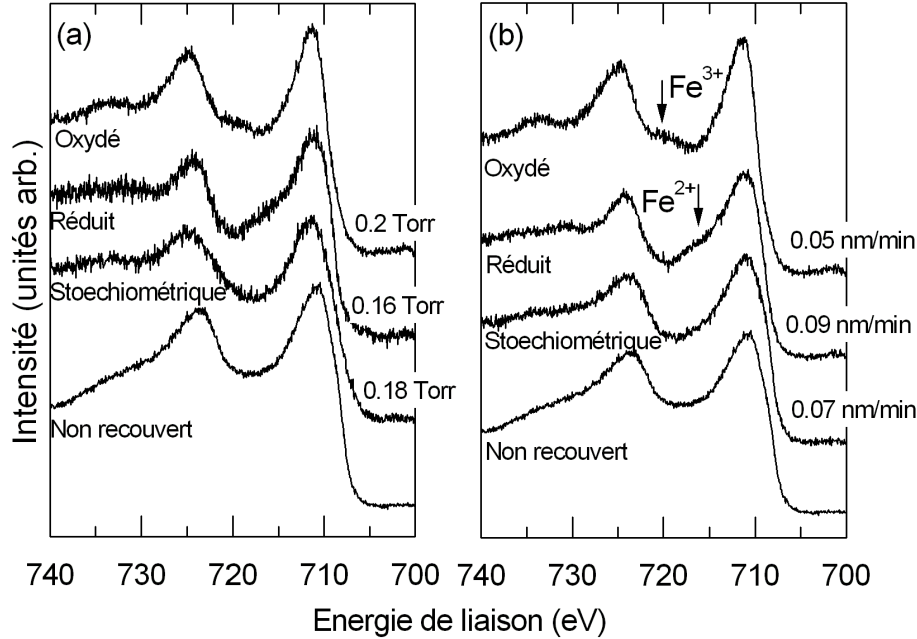
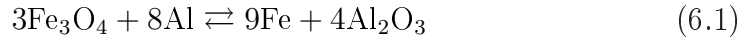


FIG. 6.2 – XPS au niveau Fe 2p. (a) dépôt à flux d'aluminium constant (0.05 nm/min). (b) dépôt à flux d'oxygène constant ($P_{\text{bar}} = 0.23$ Torr).

thermodynamique, la réaction :



favorise pourtant fortement la formation d' Al_2O_3 , comme le montre d'ailleurs le paragraphe 6.2. Le contrôle de la stœchiométrie de Fe_3O_4 à l'interface avec Al_2O_3 est donc d'origine purement cinétique. Cette remarque est encore renforcée par le fait que les conditions de dépôt conduisant à une interface optimale sont indépendantes de l'épaisseur d' Al_2O_3 déposée : tout se joue pendant les tous premiers stades du dépôt d' Al_2O_3 . Comme le montre la figure 6.2, la fenêtre de conditions favorables est assez étroite; l'élaboration de bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ est donc extrêmement délicate. Elle est en particulier sensible aux petites modifications de pouvoir oxydant de notre source à oxygène, et donc à son usure...

6.3.3 Propriétés magnétiques de Fe_3O_4

6.3.3.1 Transition de Verwey

Les spectres XPS évoqués au paragraphe précédent ne sont réalisables que sur des bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, alors que les jonctions tunnel magné-

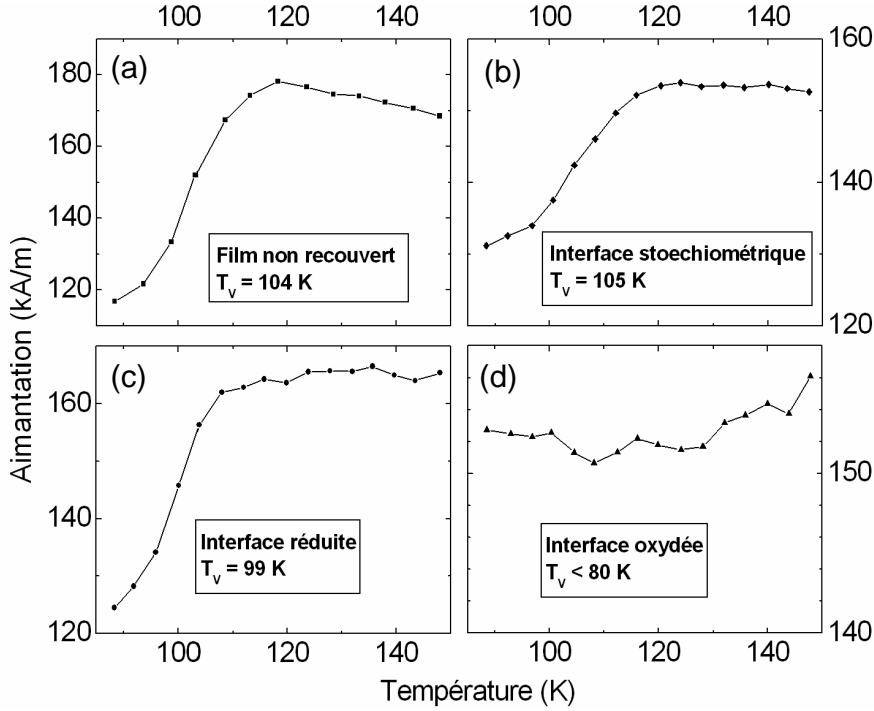


FIG. 6.3 – Transition de Verwey sur des bicouches Fe_3O_4 (15 nm)/ Al_2O_3 (1.5 nm), mesurée à partir de l'aimantation ZFC. (a) film de référence de Fe_3O_4 de 15 nm d'épaisseur (b) film à interface stoechiométrique. (c) interface réduite. (d) interface oxydée.

tiques que nous souhaitons élaborer pour cette thèse sont basées sur des trisouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FM}$ (FM=Fe, Co ou Fe_3O_4). Il apparaît donc souhaitable d'avoir une méthode de contrôle de la stoechiométrie une fois l'élaboration (voire la lithogravure) terminée, même s'il est possible d'effectuer des mesures XPS sur l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ avant dépôt d'une électrode de Fe ou Co.

Nous avons ainsi effectué des mesures de température de Verwey sur des bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ également étudiées en XPS, afin de valider cette technique de mesure indirecte de la stoechiométrie de Fe_3O_4 dans le cas des multicouches. Les températures de Verwey sont déterminées à partir des aimantations ZFC, qui est la grandeur qui offre le "seuil de détection" le plus bas pour la transition (voir chapitre 4). Les résultats sont représentés à la figure 6.3. On constate que la bicouche à interface stoechiométrique présente la même température de Verwey que le film de référence, tandis que T_V est abaissée lorsque l'interface est réduite, et qu'aucune transition n'est décelable (du moins au dessus de 80 K) lorsque l'interface est oxydée. La mesure de T_V donne donc des indications compatibles avec celles de l'XPS, même si elle

porte sur l'ensemble de la couche de Fe₃O₄.

6.3.3.2 Coercivité et rémanence

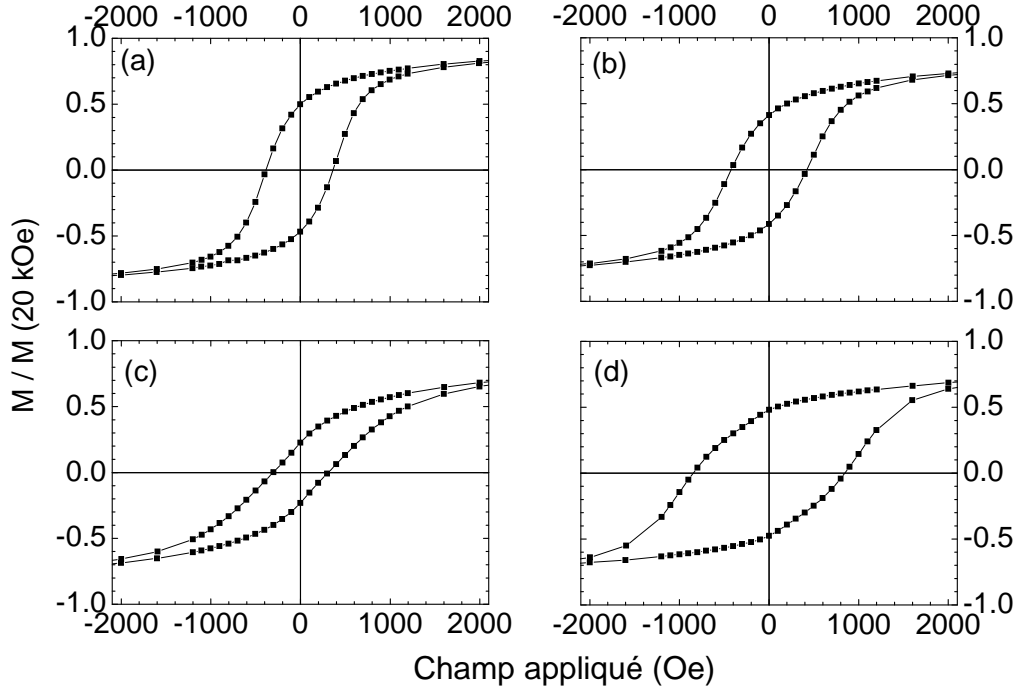


FIG. 6.4 — Détail de cycles d'hysteresis à température ambiante sur des bicouches Fe₃O₄ (15 nm)/ Al₂O₃ (1.5 nm). Afin de faciliter les comparaisons, les aimantations sont normalisées par rapport à $M(20 \text{ kOe})$. (a) film de référence de Fe₃O₄ de 15 nm d'épaisseur (b) film à interface stœchiométrique. (c) interface réduite. (d) interface oxydée.

Nous avons également mesuré les cycles d'hystérésis à 300 K d'un grand nombre de bicouches Fe₃O₄/Al₂O₃ (les résultats typiques sont reportés à la figure 6.4). Les bicouches à interface réduite montrent une rémanence significativement plus faible que les couches de référence de même épaisseur (voir figure 2.10 page 46) tandis que les couches oxydées ont une coercivité augmentée et une aimantation réduite (environ 300 kA/m). Nous observons donc à nouveau une corrélation entre propriétés magnétiques *globales* et stœchiométrie à l'interface avec Al₂O₃. Celle-ci semble indiquer que le dépôt d'une couche d'alumine affecte l'ensemble du film de Fe₃O₄, en favorisant les mécanismes de transformation inter-oxydes décrits en 1.1.3.2. La transformation est sans doute complète dans le cas de la couche oxydée, qui est de couleur rouge et ne montre aucun signe de transition de Verwey. L'aimantation est plus faible que celle du γ -Fe₂O₃ massif, ce qui suggère la présence d' α -Fe₂O₃.

6.4 Propriétés de la barrière d'alumine

Dans la section précédente, nous avons désigné la couche d'oxyde d'aluminium couvrant le Fe_3O_4 par Al_2O_3 ou alumine. il s'agit dans cette section de vérifier la stœchiométrie de la couche, et de préciser la structure cristalline adoptée

6.4.1 Stœchiométrie

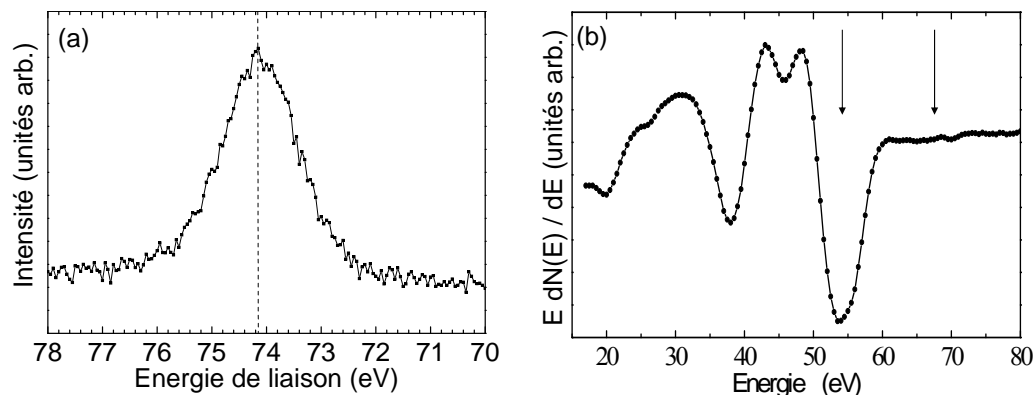


FIG. 6.5 – Caractérisations chimiques de la barrière d'alumine. (a) : spectre XPS à la raie de photoélectrons Al $2p$. La position du pic, à 74.2 eV, correspond à la forme oxydée de l'aluminium. (b) : spectre Auger à la raie Al LMM . Les flèches indiquent la position du pic de l'Al métallique (67 eV) et de l'aluminium oxydé (54 eV). La légère courbure observée aux environs de 67 eV n'est pas significative, et l'on peut conclure que l'aluminium est entièrement sous forme oxydée

Afin de déterminer la stœchiométrie des couches d'alumine, nous avons utilisé les deux caractérisations chimiques *in situ* disponible dans notre système de croissance. Un exemple de spectre XPS obtenu au niveau Al $2p$ est donné à la figure 6.5 (a). Le pic est situé à 74.2 eV, ce qui correspond [233] au déplacement chimique rapporté par rapport à l'aluminium métallique (72 eV). Tous les spectres obtenus sont similaires, quelle que soit l'épaisseur d'alumine déposée; notre processus de croissance permet donc de s'affranchir des problèmes de sur- et sous-oxydation rencontrés par les méthodes de post-oxydation, naturelle ou par plasma. La précision de l'XPS quant à la stœchiométrie n'est cependant que de l'ordre de 5%, et nous avons également réalisé des spectres Auger sur les barrières d'alumine⁷, comme illustré à la figure 6.5 (b). Cette méthode se révèle plus précise que l'XPS du fait du plus

7. ce type d'expérience est en principe sensible aux effets de charge, mais ceux-ci sont atténués par la présence d'une couche conductrice de Fe_3O_4 sous l' Al_2O_3

important déplacement chimique (13 eV au lieu de 2) entre la raie de l'aluminium métallique et celle de l'aluminium oxydé. L'oxydation d'une couche d'aluminium se traduit par la disparition du pic à 67 eV [245], et l'on peut donc affirmer que la forme métallique de l'aluminium n'est pas décelable en spectroscopie Auger pour nos films. L'aluminium ne connaissant qu'un degré d'oxydation (correspondant à l'ion Al^{3+}), nous concluons que les barrières d'alumine déposées sur Fe_3O_4 sont stœchiométriques, dans la limite de précision de nos méthodes de mesures.

6.4.2 Phase déposée

Une caractéristique originale des barrières d'alumine déposée par MBE sur Fe_3O_4 est leur caractère épitaxié : comme évoqué en 6.1.3.2, très peu d'études rapportent la croissance épitaxiale d'alumine (sur quelque substrat que ce soit), et les barrières tunnel d' AlO_x utilisées en électronique de spin sont toutes amorphes (voir 6.1.3.1). Ceci peut paraître suprenant étant donné que des barrières cristallines de très nombreux matériaux ont été utilisées : rien qu'en se limitant au cas des jonctions tunnel magnétiques comprenant au moins une électrode de Fe_3O_4 , on peut déjà citer MgO [96, 127, 246, 247], SrTiO_3 [109, 248] et CoCr_2O_4 [249, 250].

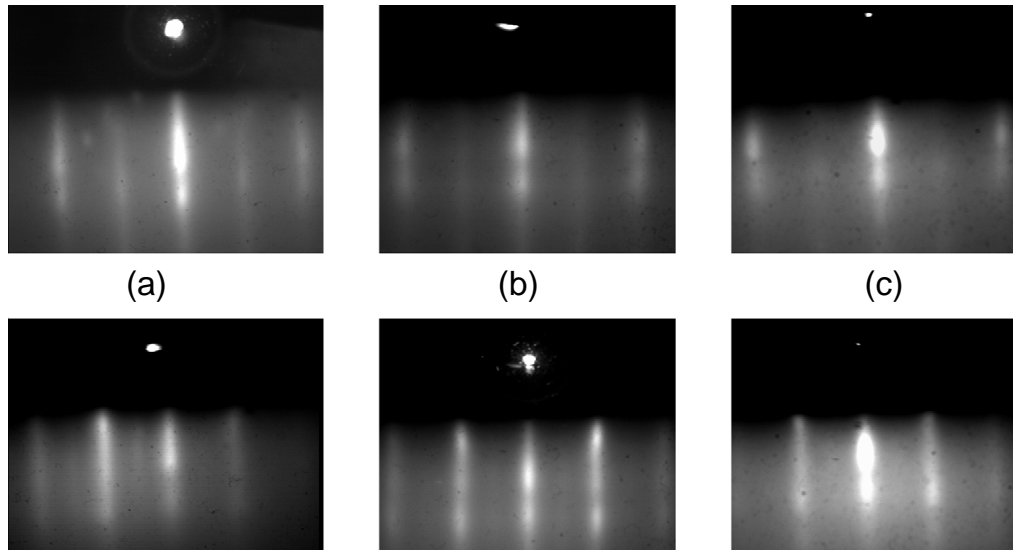


FIG. 6.6 – clichés RHEED obtenus suivant les directions $[10\bar{1}0]$ (en haut) et $[1\bar{1}00]$ (en bas) du substrat. Couches d'alumine de 1.5 (a), 3 (b) et 5 nm d'épaisseur (c)

La première preuve du caractère cristallin de nos barrières d'alumine est l'existence de clichés RHEED, dont la figure 6.6 montre quelques exemples.

Les clichés ont tendance à devenir plus diffus lorsque l'épaisseur d'alumine augmente, mais on peut tout de même affirmer que la croissance du film d'alumine reste bidimensionnelle tant que l'épaisseur reste inférieure à 5 nm. Par ailleurs, les clichés suivant la direction $[10\bar{1}0]$ du substrat de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne correspondent pas à la phase corindon, mais bien à la phase spinelle. On constate également la présence de tiges indexées $(1/2, 1/2)$ pour les clichés réalisés suivant la direction $[1\bar{1}00]$, même si celles-ci sont de plus en plus atténuées lorsque l'épaisseur d'alumine augmente. Nous sommes donc en présence d'une structure spinelle, sans doute partiellement ordonnée.

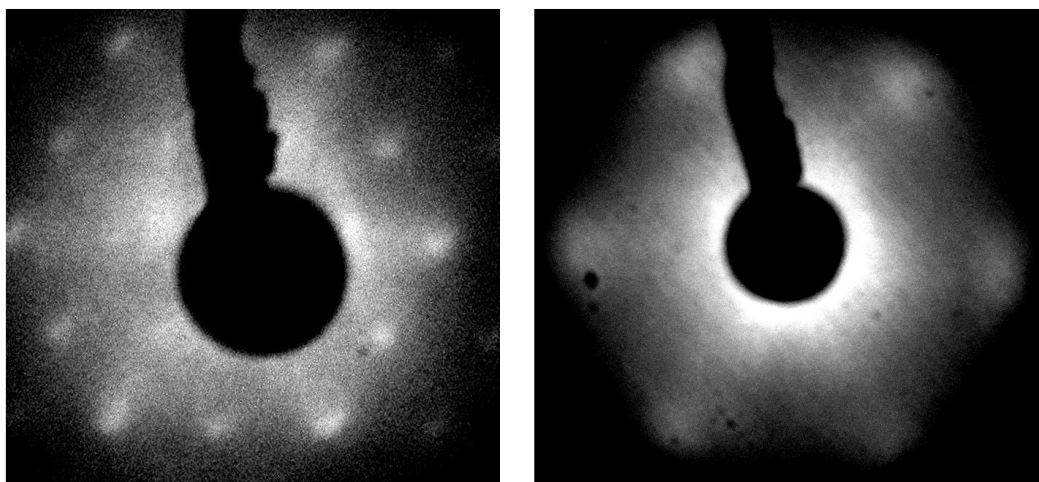


FIG. 6.7 – Clichés LEED obtenus au laboratoire. (a) : film de 25 nm de Fe_3O_4 , énergie des électrons incidents de 115 eV. (b) bicouche Fe_3O_4 (25 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm) énergie des électrons incidents de 151 eV. Le film de 3 nm montre un cliché de symétrie 6, diffus mais présent

Certaines couches d' Al_2O_3 ont également fait l'objet d'études LEED, comme le montre la figure 6.7. La figure 6.7 (b) correspond à un cliché diffus, mais on peut cependant y distinguer des pics larges correspondant à une symétrie 6, qui ne sont visibles que dans deux fenêtres d'énergie assez étroites (autour de 60 et 150 eV). Le caractère diffus du cliché LEED doit de plus être relativisé, puisque le "substrat" (en fait le film de 25 nm de Fe_3O_4) fournit un cliché certes bien plus contrasté que la couche d'alumine, mais sensiblement moins marqué que celui d'un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou un film ultramince de Fe_3O_4 [84]. La croissance d' Al_2O_3 sur Fe_3O_4 apparaît par ailleurs bien plus favorable que sur d'autres substrats : nous obtenons des clichés LEED correspondant à une phase ordonnée alors que la croissance a lieu à relativement basse température (~ 700 K) et que les films sont assez épais, par rapport aux conditions et épaisseurs rapportées dans la littérature [242, 243]

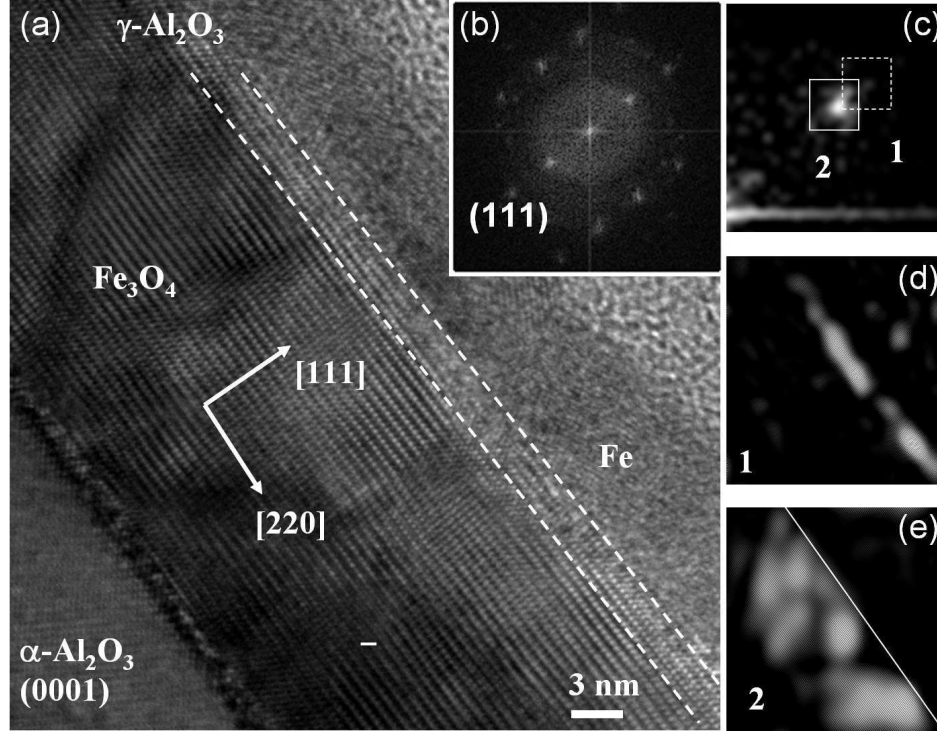


FIG. 6.8 – Microscopie électronique en transmission sur une tricouche Fe_3O_4 (15 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.5 nm)/ Fe (3 nm). (a) : vue générale. (b) : transformée de Fourier de (a), qui simule le cliché de diffraction. (c) : détail de (b), tache de type (111); on distingue une seconde tache (faible) en plus de la première. (d) : transformée de Fourier inverse (fond noir numérique) de la zone marquée 1, correspondant à la couche d'alumine. (e) : fond noir numérique de la zone 2, correspondant à Fe_3O_4 .

Cette étude structurale a enfin été complétée par un travail (réalisé en collaboration avec P. Bayle-Guillemaud (SP2M, CEA Grenoble) et F. Paumier (LMP, Poitiers)) de microscopie électronique en transmission, qui est résumé à la figure 6.8. Les images TEM confirment ce que les clichés RHEED laissaient supposer : l'alumine déposée sur Fe_3O_4 adopte le même réseau spinelle. Comme évoqué en 6.1.1, deux phases d'alumine cristallisent dans ce réseau, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les deux ne diffèrent que par la position des lacunes d'aluminium dans le réseau spinelle, et toutes les phases intermédiaires peuvent exister. Distinguer les différentes phases d'alumine spinelle est donc extrêmement difficile d'un point de vue expérimental- les seules informations disponibles à l'heure actuelle proviennent de calculs de DFT [229, 251, 252] - et nous ne pouvons pas, en toute rigueur, déterminer si nos couches d'alumine correspondent plutôt à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou une phase intermédiaire. Il n'est d'ailleurs pas certains que l'ordre dans nos couches soit suffisamment

bon pour que cette distinction ait un sens. Nous adopterons quoiqu'il en soit dans la suite la dénomination $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est celle le plus souvent adoptée par abus de langage⁸ dans la littérature.

Les images de microscopie électronique nous permettent de plus d'obtenir des informations sur le paramètre de maille de la phase déposée. Les figures 6.8 (b) et (c) présentent la transformée de Fourier (et sont donc une simulation du cliché de diffraction) de l'image de la figure 6.8 (a). On distingue sur la figure 6.8 (c) *deux* taches correspondant au noeud (111) du réseau réciproque de la structure spinelle; le désaccord de paramètre de maille entre ces deux taches est d'environ 6%, ce qui est la valeur rapportée par la littérature entre Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [229]. Les transformées de Fourier inverses permettent de retrouver séparément chacune des deux couches (figures 6.8 (d) et (e)). Ainsi, même les couches très minces (ici 1.5 nm) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposées sur Fe_3O_4 sont relaxées.

6.4.3 Continuité électrique

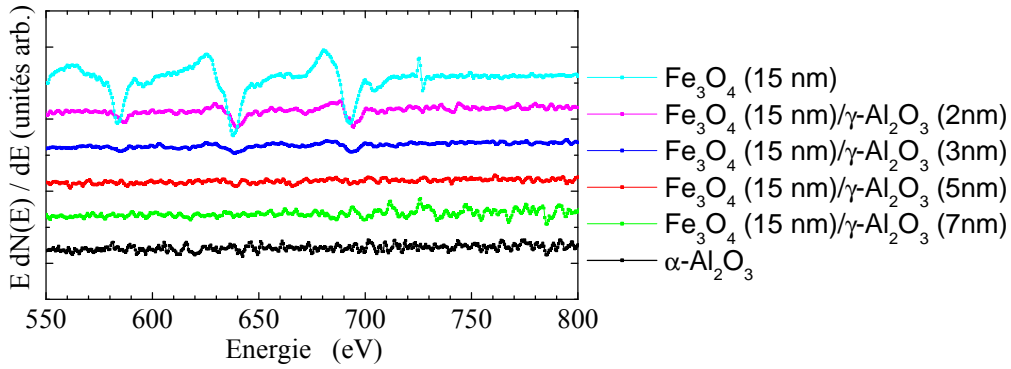


FIG. 6.9 – Spectroscopie Auger aux raies Fe *LMM* de bicouches Fe_3O_4 (15 nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (t nm), ainsi que de références de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristallin et de Fe_3O_4 . Les raies du fer sont visibles seulement pour la barrière de 2 et 3 nm d'épaisseur, très atténuées par rapport au Fe_3O_4 non recouvert.

Pour espérer observer un effet de magnétorésistance tunnel, il est indispensable de déposer une barrière continue, du moins à l'échelle de la jonction lithographiée. Le dispositif de croissance du laboratoire dispose d'un moyen de vérifier *in situ* la continuité *macroscopique* de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, à l'aide d'un spectromètre Auger, qui n'est sensible qu'aux derniers plans atomiques des multicouches. La figure 6.9 montre les résultats obtenus pour des bicouches Fe_3O_4 / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La couverture est totale dès que l'épaisseur est

8. que nous perpétuons donc ici...

supérieure à 3 nm et les raies sont très atténuées pour des épaisseurs inférieures. Par ailleurs, ces spectres permettent d'exclure toute diffusion du fer dans le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

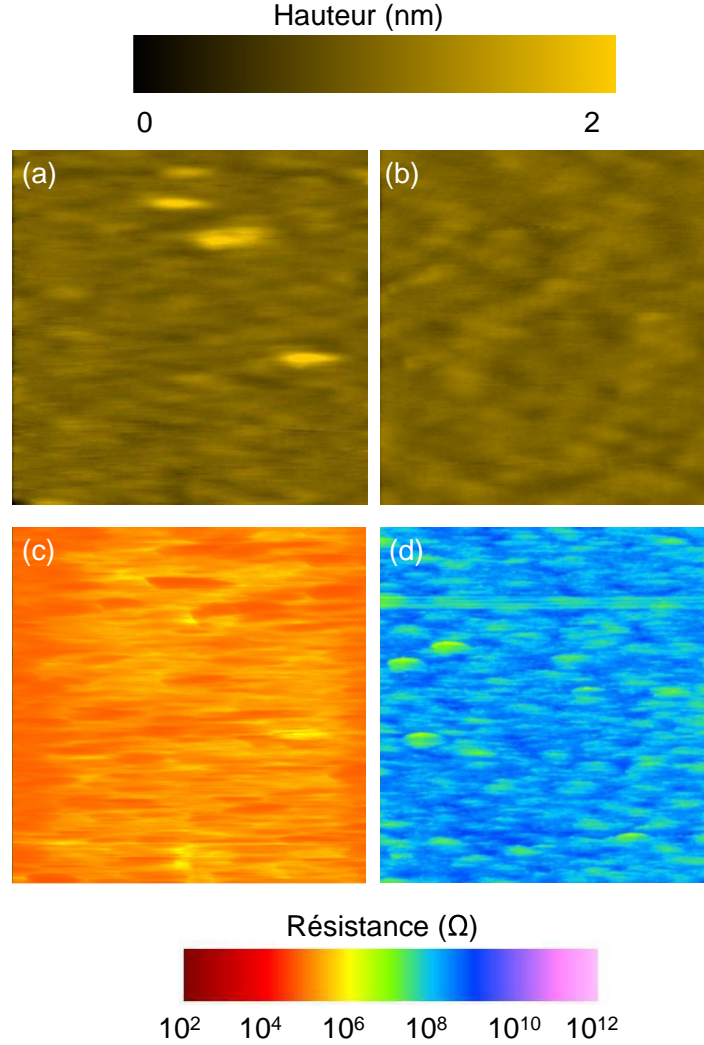


FIG. 6.10 – Cartographies de résistance électrique réalisées à l'aide d'un AFM à pointe conductrice, images 500×500 nm. (a) et (c) film de référence (Fe_3O_4 15 nm), pour lequel $\langle \log R \rangle = 5.4$. (b) et (d) bicouche Fe_3O_4 (15 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.5 nm). $\langle \log R \rangle$ vaut 8.2 et les parties les plus conductrices (en jaune) ont une résistance un ordre de grandeur supérieure à celle de la couche non recouverte

La spectroscopie Auger a cependant l'inconvénient de ne fournir qu'une information *macroscopique*, à une échelle qui n'est pas celle des jonctions tunnel : le diamètre du spot d'électrons frappant l'échantillon est d'environ un millimètre, tandis que la dimension typique des jonctions tunnel est de

l'ordre de la dizaine de μm . Nous avons donc utilisé (en collaboration avec Karim Bouzehouane de l'UMR CNRS/Thalès, Palaiseau) une technique spécifiquement adaptée à l'étude des propriétés électriques des barrières tunnel : l'AFM à pointe conductrice [253]. La technique est basée sur la microscopie à force atomique en mode contact, mais la pointe du microscope sert également à prendre un contact à la fois mécanique et électrique avec la surface de l'échantillon. Un second contact est obtenu par soudure à froid à la laque d'argent, loin de la pointe. Il est à noter que cette technique ne fournit qu'une mesure *relative* de la résistivité : pour être vraiment significatives, les mesures sur une bicouche électrode inférieure/barrière tunnel doivent s'accompagner d'une mesure sur l'électrode seule, réalisée avec la même pointe.

On obtient alors une information *locale* sur la résistivité de la barrière, comme le montre la figure 6.10. La résistivité moyenne de la couche recouverte d'alumine est supérieure de trois ordres de grandeur à celle de la couche de référence, ce qui confirme le caractère isolant de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée⁹. Les variations locales de la résistivité sont importantes, ce qui est attendu étant donné la dépendance exponentielle du coefficient de transmission par rapport l'épaisseur d'une barrière tunnel (voir chapitre précédent). Il est toutefois à noter que les points les plus conducteurs restent dix fois plus résistants que la couche de référence. La comparaison avec les images topographiques (figure 6.10 (a) et (b)) montre que ces points de plus forte conduction correspondent à des "bosses" et non des trous. Il s'agit donc sans doute d'excroissances de la couche de Fe_3O_4 , moins recouverte par de l'alumine.

Une information supplémentaire peut être obtenue à partir de la distribution des courants, qui sont proportionnels aux coefficients de transmission locaux. En effet, si on suppose une répartition gaussienne des épaisseurs de la barrière et que la tension appliquée est inférieure à la hauteur de barrière, la distribution des courants $P(i)$ suit une loi log-normale [211, 212, 254, 255] :

$$P(i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta i} \exp\left(-\frac{(\ln i - \alpha)^2}{2\beta^2}\right) \quad (6.2)$$

β vaut alors $\sigma_{\text{rms}}/\lambda$ où λ désigne la longueur d'atténuation des électrons dans la barrière tunnel.

$$\lambda = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m_e(V_0 - E)}} \quad (6.3)$$

et σ_{rms} la rugosité moyenne de la barrière. La figure 6.11 reproduit un exemple d'ajustement obtenu à partir de l'équation 6.2, qui montre que pour cet

9. ceci semble évident a priori, mais ce type d'expérience révèle parfois que des couches de matériaux isolants dans leur forme massive, satisfaisantes d'un point de vue structural et chimique sont en fait conductrices...

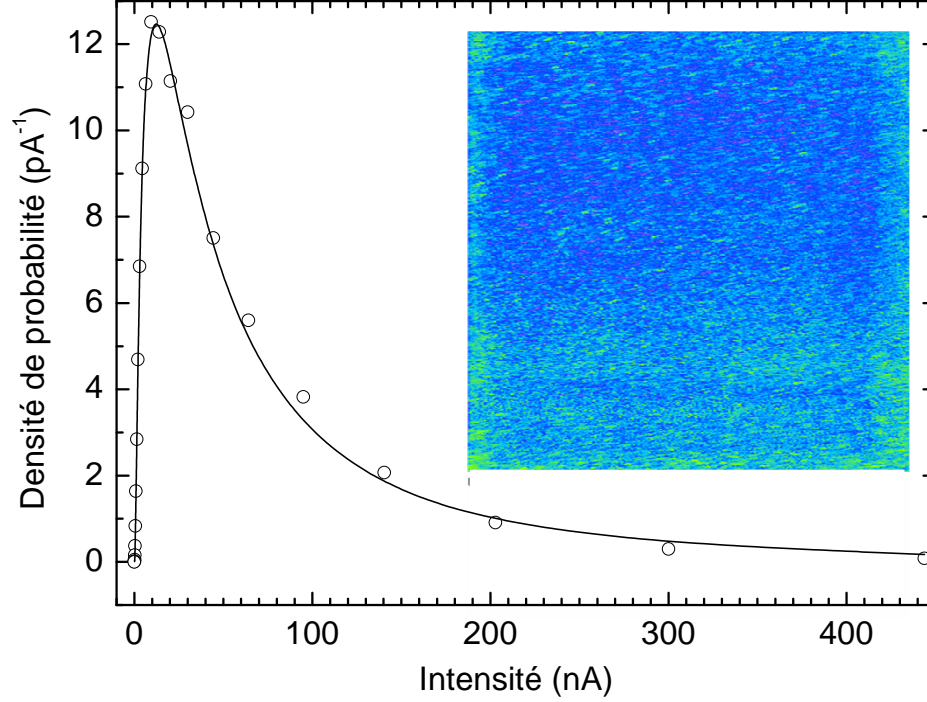


FIG. 6.11 – Distribution des courants mesurés (et donc des coefficients de transmission) sur une image $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ d'AFM à pointe conductrice d'une bicouche Fe_3O_4 (25 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm) (insert). Le trait plein correspond à l'ajustement à l'aide d'une loi log-normale (équation 6.2) avec $\alpha = 4$ et $\beta = 1.2$

échantillon la rugosité de la barrière est de l'ordre de la longueur d'atténuation des électrons, soit environ 0.1 nm en supposant une hauteur de barrière effective $V_0 - E$ de l'ordre de 2 eV. Le paramètre β correspond cependant à une rugosité *effective*, puisqu'outre la rugosité topologique de la barrière, des fluctuations locales de hauteur de barrière, ou la présence de défauts ponctuels, pourraient également expliquer la distribution de courant observée. La faible valeur de β nous permet cependant de conclure à la très bonne qualité de la barrière étudiée.

6.5 Electrode supérieure

6.5.1 Fe_3O_4

Une fois la barrière déposée, il reste encore à élaborer la dernière partie -électrode supérieure et éventuelle(s) couche(s) de protection- de la multicouche qui une fois lithographiée deviendra un ensemble de jonctions tunnel.

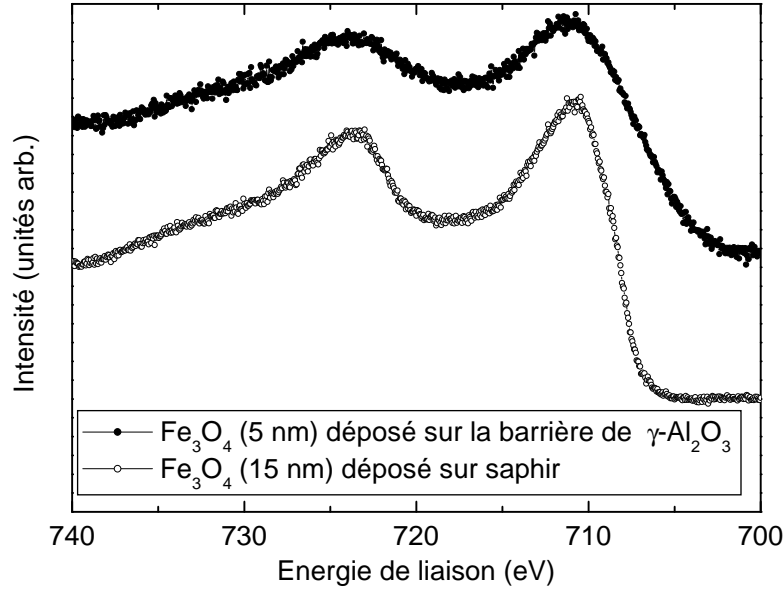


FIG. 6.12 – XPS à la raie Fe 2p d'une tricouche Fe₃O₄ (19 nm)/ γ -Al₂O₃ (2 nm)/Fe₃O₄ (4 nm) (—●—) et référence de Fe₃O₄ (-○-). L'épaisseur cumulée des deux dernières couches est suffisante pour que le signal provienne seulement de la couche supérieure de Fe₃O₄.

L'objectif du laboratoire étant d'élaborer des jonctions tunnel magnétiques comprenant deux électrodes de magnétite, nous présentons ici la croissance de Fe₃O₄ sur γ -Al₂O₃ même si ces résultats restent préliminaires pour des raisons qui apparaîtront plus loin. Comme pour la première électrode, c'est la stœchiométrie à l'interface γ -Al₂O₃/Fe₃O₄ qui est le principal paramètre d'optimisation. La figure 6.12 présente le spectre XPS d'une tricouche à la raie Fe 2p pour des conditions de dépôt optimisées concernant l'interface γ -Al₂O₃/Fe₃O₄ (le signal correspondant à la couche inférieure de Fe₃O₄ est négligeable étant donné l'épaisseur d'oxyde - 6 nm - qui la recouvre, les raies sont élargies à cause des effets de charge, dûs sans doute à la couche de γ -Al₂O₃). Le problème se révèle plus simple à résoudre que pour l'interface Fe₃O₄/ γ -Al₂O₃ (voir 6.3.2) : les conditions de dépôts de Fe₃O₄ conduisant à la bonne stœchiométrie du film de Fe₃O₄ supérieur sont, de façon surprenante, identiques à celles du dépôt de Fe₃O₄ sur α -Al₂O₃. Les énergies de surfaces impliquées sont pourtant probablement différentes mais il est vraisemblable que, comme pour la première interface, ce soit la *cinétique* de la croissance qui contrôle la stœchiométrie.

D'un point de vue structural, les clichés RHEED (non représentés ici) nous permettent d'affirmer que le Fe₃O₄ s'épitaxie sur la barrière de γ -Al₂O₃ ; les clichés sont caractéristiques de la structure spinelle dès que l'épaisseur

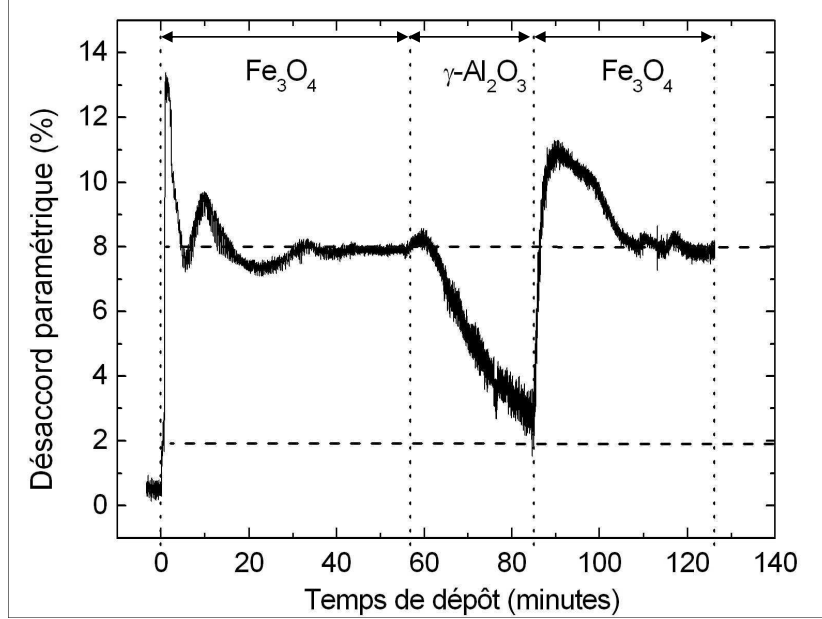


FIG. 6.13 – Evolution du paramètre de maille (exprimé en terme de désaccord paramétrique avec le substrat d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) suivant $[1\bar{1}00]$ au cours de l'élaboration d'une tricoche Fe_3O_4 (10 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm)/ Fe_3O_4 (7 nm). Les lignes horizontales correspondent aux paramètres de maille de Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ massifs.

de la seconde couche de Fe_3O_4 dépasse 5 nm. Par ailleurs, la figure 6.13 montre que cette seconde couche de Fe_3O_4 relaxe rapidement, après un régime transitoire similaire (présence d'une phase dilatée) à celui rencontré lors de la croissance de Fe_3O_4 sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La bonne épitaxie est confirmée par les études de microscopie électronique en transmission, dont la figure 6.14 (a) montre un exemple. Il a de plus été possible de réaliser¹⁰ une analyse chimique *locale* par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS). Le profil chimique représenté à la figure 6.14 (b) correspond à ce qui est attendu : stœchiométrie Fe_3O_4 de part et d'autre de la barrière, et absence de diffusion du fer dans le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (le diamètre de la sonde est supérieur à l'épaisseur de la barrière, ce qui explique que le signal du fer ne s'annule pas).

Malgré ces résultats encourageants, nous n'avons pas entrepris de lithographier ces échantillons pour fabriquer des jonctions tunnel : il aurait fallu pour cela également obtenir un découplage magnétique entre les deux couches de Fe_3O_4 , ce qui n'a pas pu être réalisé dans le temps imparti pour cette thèse. Nous avons envisagé de faire croître deux couches d'épaisseurs (et donc potentiellement de coercivités) différentes, mais les mesures sur les films de Fe_3O_4 excluent cette approche : la coercivité est constante pour les épaisseurs

10. Collaboration P. Warin et P. Bayle-Guillemaud, CEA Grenoble

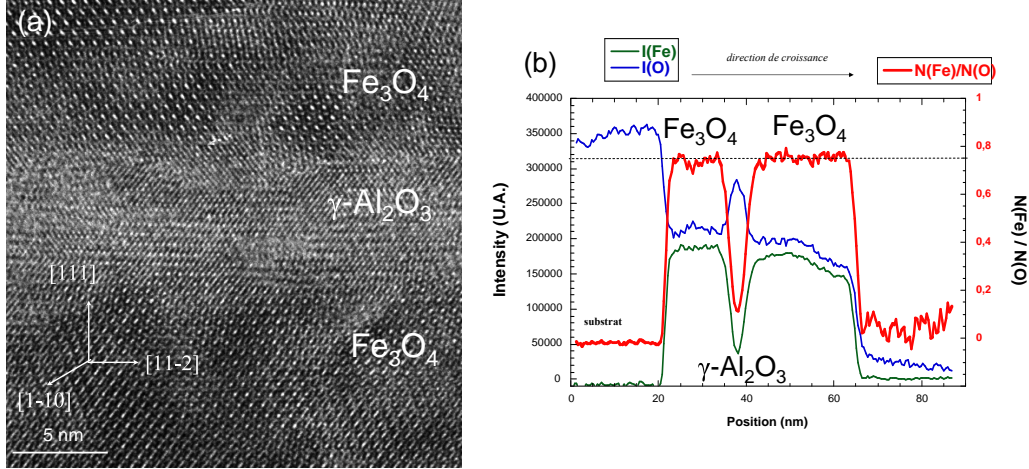


FIG. 6.14 – Microscopie électronique en transmission sur une tricouche Fe_3O_4 (20 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6 nm)/ Fe_3O_4 (11 nm). (a) image du réseau direct. La couche supérieure de Fe_3O_4 est épitaxiée sur la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b) Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) du même échantillon. Les deux couches de Fe_3O_4 sont stœchiométriques, et il n'y a pas de diffusion de Fe dans la barrière (le signal du fer ne retombe pas à zéro du fait de la largeur sondée).

supérieures à 20 nm (voir figure 2.9 page 46) et, dans la plage où elle varie, on observe une diminution de la rémanence en plus de celle de la coercivité (voir figure 2.10). Dans ces conditions, on n'obtient pas de véritable état antiparallèle requis pour l'observation de magnétorésistance tunnel. Les différents essais de modification de coercivité du Fe_3O_4 par couplage d'échange n'ont pas abouti avec les matériaux disponibles sur le bâti de croissance; l'acquisition récente (février 2005) d'une cellule d'évaporation de cobalt ouvre des perspectives puisque de forts couplages d'échange ont été rapportés pour les interfaces $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [256] et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ [256–258]. Dans le temps imparti pour cette thèse, nous avons dû nous limiter à la croissance de couches métalliques sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.5.2 Films métalliques

6.5.2.1 Optimisation du découplage magnétique

Afin de vérifier que la barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée sur Fe_3O_4 permet un découplage magnétique entre électrodes d'une jonction tunnel magnétique, nous avons élaboré des tricouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$. Afin d'éviter toute formation d'oxyde de fer à l'interface avec le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, le fer a été déposé à température ambiante. Ces couches de fer sont donc très peu cristallines : le RHEED ne révèle aucune figure de diffraction, et seule la microscopie

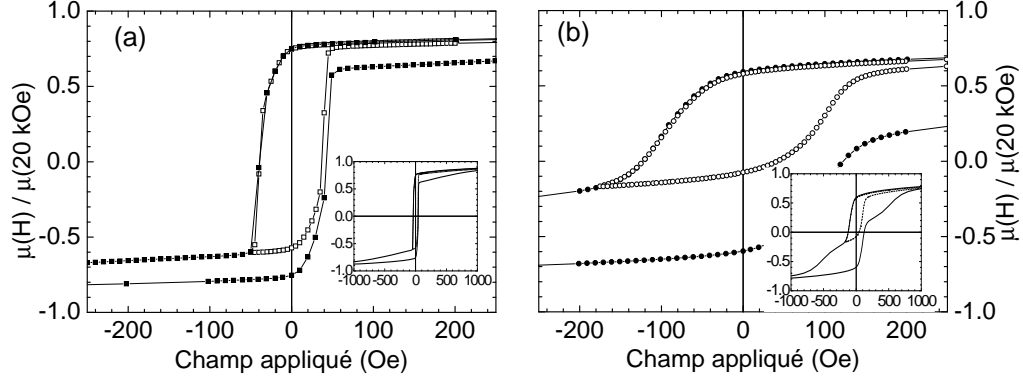


FIG. 6.15 – Cycles d'hystérésis majeurs (symboles pleins) et mineurs (symboles évidés) de trilocs Fe_3O_4 ($t \text{ nm}$)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 nm)/ Fe (10 nm). (a) : $t = 15 \text{ nm}$ le cycle mineur est étroit ($H_c = 40 \text{ Oe}$) et centré. (b) : $t = 50 \text{ nm}$ le cycle mineur est large ($H_c = 100 \text{ Oe}$) et l'on observe un léger décalage du cycle ($H_d = 5 \text{ Oe}$). Les inserts montre les cycles d'hystérésis aux champs plus élevés.

électronique révèle l'existence de grains, de taille nanométrique (voir figure 6.8 page 150). Ces couches nanocristallines peuvent toutefois être utilisées comme sonde pour évaluer les couplages magnétiques à travers la barrière. La figure 6.15 met en évidence l'effet de l'épaisseur de la couche de Fe_3O_4 : lorsque celle-ci est épaisse, le cycle mineur correspondant au retournement de l'aimantation du fer est large et légèrement décalé (figure 6.15 (b)), tandis qu'une triloc dans laquelle la couche de Fe_3O_4 est fine (15 nm) montre un cycle mineur étroit et centré. Nous attribuons ce couplage à l'effet peau d'orange [213] qui se manifeste lorsque deux couches magnétiques séparées par un matériau non magnétique montrent des rugosités corrélées (voir 5.2.1 page 133). Les mesures de microscopie à force atomique que nous avons pu effectuer conduisent en effet à une rugosité pic-à-pic très faible (de l'ordre de 0.5 nm) dans le cas des films de 15 nm alors que celle-ci est beaucoup plus importante (4 nm) dans le cas des films de 50 nm. Le tableau 6.1 donne l'ensemble des valeurs de champ coercitif H_c et de champ d'échange H_d mesurées, qui confirme cette tendance. Le couplage est par ailleurs d'autant plus marqué que la barrière est fine.

6.5.2.2 Dépôts de cobalt sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les trilocs $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ évoquées au paragraphe précédent nous ont permis d'évaluer les couplages magnétiques à travers la barrière, mais la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est très mal connue. Nous avons préféré lithographier des jonctions tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, puisque de très nombreux groupes ont rapporté des résultats de TMR pour des jonc-

| épaisseur (nm) | | | H_c | H_d |
|-------------------------|--------------------------------|----|-------|-------|
| Fe_3O_4 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Fe | | |
| 15 | 1.5 | 3 | 62.5 | 12.5 |
| 15 | 2 | 3 | 50 | 0 |
| 15 | 5 | 10 | 40 | 0 |
| 25 | 3 | 10 | 65 | 5 |
| 50 | 3 | 10 | 95 | 7.5 |
| 50 | 5 | 10 | 100 | 5 |

TAB. 6.1 – Couplages magnétiques à travers des barrières de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observés à l'aide de couches de fer nanocristallin déposées sur les bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les champs coercitifs H_c^+ et H_c^- sont évalués à partir de la dérivée du cycle mineur, et le champ coercitif H_c est la demi-différence tandis que le champ de couplage H_d est la demi-somme.

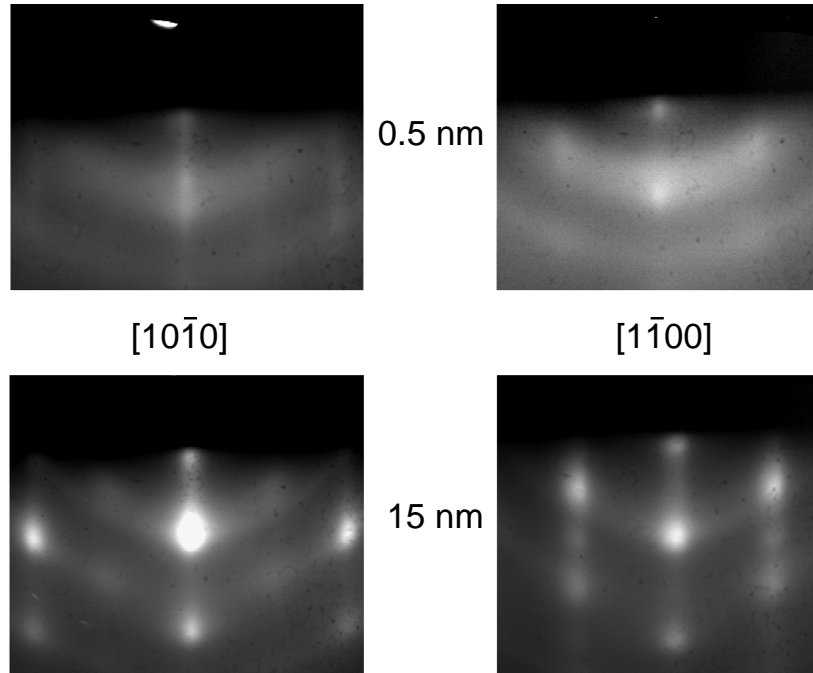


FIG. 6.16 – Clichés RHEED réalisés pendant la croissance des couches de cobalt déposées *in situ*. La croissance est très peu ordonnée pendant les premiers stades, mais un ordre apparaît et les films utilisés dans la suite peuvent être considérés comme cristallins.

tions comprenant AlO_x et Co. Deux types de dépôts ont été réalisés :

- dépôt par pulvérisation cathodique *ex situ* (réalisés à l'UMR CNRS/Thalès par Cyrille Deranlot et Annie Vaurès). La couche de 15 nm de cobalt est polycristalline, et est recouverte d'une couche de protection de 15 nm d'or.

- dépôt par MBE *in situ*: la couche de cobalt de 15 nm est déposée sur la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ après que cette dernière ait été caractérisée en XPS (voir 6.3.2). Le cobalt est déposé à température ambiante, à 0.1 nm/min. Après caractérisation, le cobalt est recouvert d'une couche de 25 nm d'aluminium.

Bien que le dépôt soit réalisé à température ambiante, le cobalt s'épitaixie sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, comme le montre les clichés RHEED reproduits à la figure 6.16. Le film de cobalt est désordonné au début de la croissance mais des figures de diffraction apparaissent progressivement suivant les directions $[10\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}00]$ du substrat d'alumine. Il n'est toutefois pas possible de déterminer sur la base des seuls clichés RHEED la structure cristalline du film de cobalt, puisque les films de cobalt cubique à face centrée (111) et hexagonal compact (0001) possèdent le même réseau réciproque de surface [259].

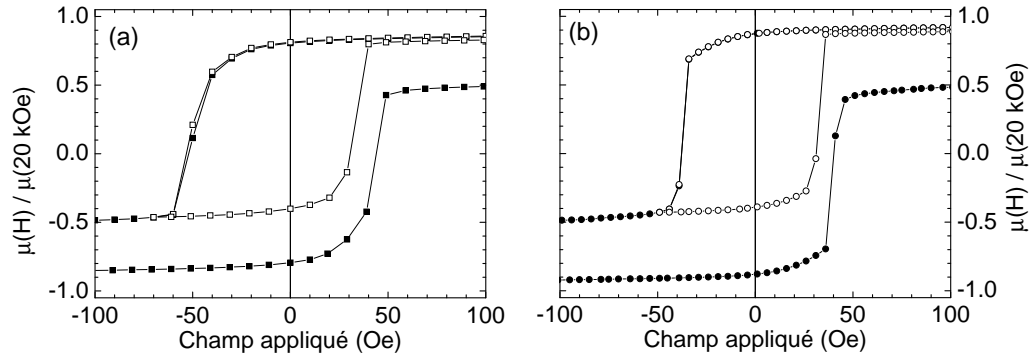


FIG. 6.17 – Cycles d'hystérésis majeurs (symboles pleins) et mineurs (symboles évidés) de multicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{P}$ (P couche de protection), mesurés à température ambiante. (a) : Fe_3O_4 (25 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm)/ Co (15 nm)/ Au (15 nm), le cobalt polycristallin et la couche de protection d'or sont déposés *ex situ* par pulvérisation cathodique. (b) : Fe_3O_4 (25 nm)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm)/ Co (15 nm)/ Al (25 nm), l'ensemble de la croissance est réalisée *in situ* dans le bâti de MBE du laboratoire

Les propriétés magnétiques des films de cobalt sont données par la figure 6.17. Pour les couches déposées *ex situ*, le cycle mineur (correspondant au retournement de l'aimantation du cobalt) n'est pas centré, et le retournement est assez progressif, alors que le cycle mineur est centré, carré et plus étroit lorsque le cobalt est déposé *in situ*. L'origine du décalage observé dans le premier cas est peu claire, et il faut noter par ailleurs que le cycle de la couche déposée *in situ* est légèrement élargi par rapport à celui d'un film de cobalt déposé sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [259].

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail l'élaboration d'une barrière de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et plus généralement de multicouches permettant de lithographier des jonctions tunnel. Nous avons ainsi montré qu'il était possible de contrôler la stœchiométrie de la couche de Fe_3O_4 à l'interface avec la barrière d'alumine par l'intermédiaire des flux relatifs d'oxygène et d'aluminium pendant la croissance de cette dernière. La barrière d'alumine est cristalline, et continue d'un point de vue électrique. Enfin elle permet d'assurer un découplage magnétique satisfaisant tant que la couche de Fe_3O_4 est peu rugueuse, c'est à dire lorsque l'épaisseur est inférieure ou égale à 25 nm. Il est possible d'épitaxier un film de Fe_3O_4 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mais nous n'avons pu obtenir de découplage magnétique entre les deux électrodes. Nous avons donc déposé sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ des films de cobalt, *ex situ* puis *in situ*. Dans ce dernier cas, le cobalt est épitaxié.

Chapitre 7

Mesures de la polarisation en spin de Fe_3O_4

L'objectif de ce chapitre est de présenter les mesures de la polarisation en spin des films de Fe_3O_4 une fois ceux-ci recouverts par la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ évoquée au chapitre précédent. Après avoir rappelé les différentes méthodes de mesure de la polarisation en spin et les résultats rapportés dans la littérature au sujet de Fe_3O_4 , nous décrirons les résultats obtenus par les deux méthodes que nous avons utilisées concernant l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: la photoémission résolue en spin et le transport tunnel.

7.1 Introduction

7.1.1 Méthodes de mesures de la polarisation en spin

La polarisation en spin, définie par :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (7.1)$$

où ($n_{\uparrow}(E_F)$ (resp. $n_{\downarrow}(E_F)$)) désigne la densité d'états des porteurs de spin majoritaire (resp. minoritaire) au niveau de Fermi, est une grandeur particulièrement délicate à mesurer. Ceci provient du fait qu'il faut extraire les électrons situés au niveau de Fermi afin de réaliser la mesure, et que les différents processus physiques utilisés dépendent *a priori* du spin de l'électron. Expérimentalement, on a seulement accès à la quantité:

$$P_{\text{mes}} = \frac{\alpha_{\uparrow}n_{\uparrow}(E_F) - \alpha_{\downarrow}n_{\downarrow}(E_F)}{\alpha_{\uparrow}n_{\uparrow}(E_F) + \alpha_{\downarrow}n_{\downarrow}(E_F)} \quad (7.2)$$

α_{\uparrow} et α_{\downarrow} étant des coefficients particuliers à la méthode de mesure utilisée.

7.1.1.1 Photoémission résolue en spin

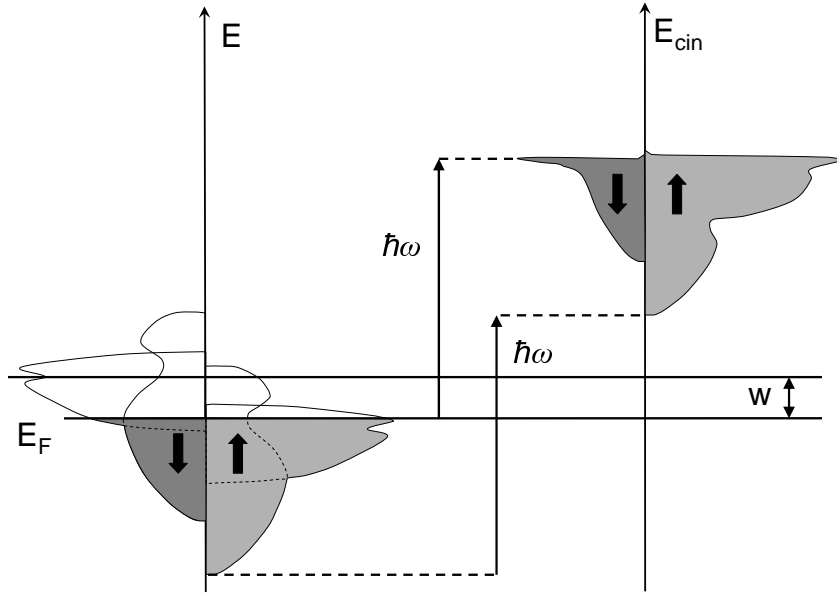


FIG. 7.1 – Principe de la photoémission résolue en spin. La lumière incidente (souvent polarisée circulairement) excite un électron de spin \uparrow ou \downarrow vers un état au dessus du niveau du vide (W désigne le travail de sortie du système). On mesure la distribution en énergie cinétique des photoélectrons (à droite) qui reflète la densité d'états du solide (à gauche).

La photoémission repose sur l'effet photoélectrique, comme l'illustre la figure 7.1 : le faisceau incident, dont l'énergie $\hbar\omega$ est fixée, excite un électron (de valence dans le cas qui nous intéresse) du solide vers un état au dessus de l'énergie du vide. L'intensité est calculée à partir de la règle d'or de Fermi (voir A.3.1 page 208 pour un traitement détaillé) :

$$I(E_l, \hbar\omega, \vec{e}) \propto \sum_{i,f,\vec{k}} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left| \langle \Psi_{f,E_c,\sigma} | \vec{e} \cdot \vec{r} | \Psi_{i,\vec{k},\sigma} \rangle \right|^2 A(\hbar\omega, E_i) \quad (7.3)$$

où \vec{e} désigne la polarisation du faisceau incident, $E_c = \hbar\omega - E_l$ l'énergie cinétique des photoélectrons, $|\Psi_{i,\vec{k},\sigma}\rangle$ et $|\Psi_{f,E_c,\sigma}\rangle$ les fonctions d'onde mono-électroniques initiales et finales du photoélectron intégrant le spin¹, \vec{r} l'opérateur position et A la fonction spectrale, qui prend en compte les effets multiélectroniques (voir A.3.1.1.2 page 209). Dans notre cas, on s'intéresse

1. $|\Psi_{i,\vec{k},\sigma}\rangle = |\varphi_{i,\vec{k}}\rangle \otimes |\sigma\rangle$ et $|\Psi_{f,E_c,\sigma}\rangle = |\varphi_{f,E_c}\rangle \otimes |\sigma\rangle$, où $|\varphi_{i,\vec{k}}\rangle$ et $|\varphi_{f,E_c}\rangle$ désignent les parties spatiales des fonctions d'onde

aux densités d'états au niveau de Fermi. On cherche alors à écrire, formellement, l'intensité mesurée suivant une direction de spin (par exemple \uparrow) en introduisant une section efficace σ_{\uparrow} :

$$I_{\uparrow}(E_l = 0, \hbar\omega, \vec{e}) = \sigma_{\uparrow}(E_F, \vec{e}) n_{\uparrow}(E_F) \quad (7.4)$$

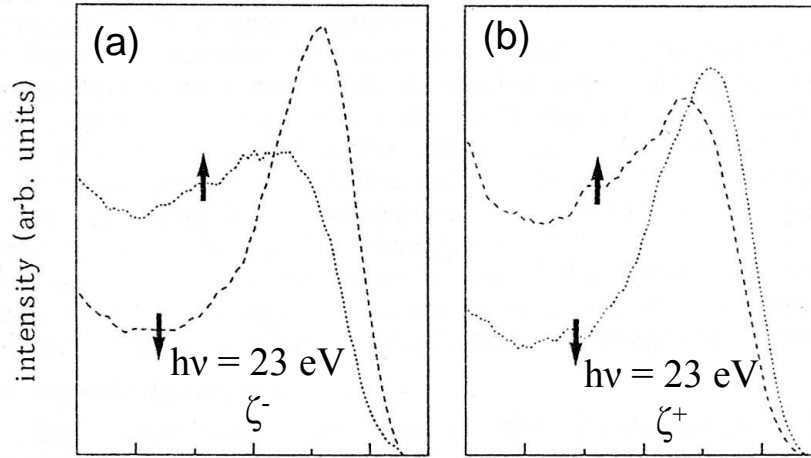


FIG. 7.2 – Sensibilité de photoémission à la polarisation du faisceau incident. Les spectres de la bande de valence ont été obtenus sur un film ultramince de cobalt. La seule différence de conditions expérimentales entre les spectres (a) et (b) est le sens de polarisation de la lumière (d'après la référence 260).

L'emploi de lumière polarisée (systématique dans le cas d'expériences réalisées à l'aide de rayonnement synchrotron) oblige à traiter précisément l'élément de matrice dans 7.3 à la recherche d'éventuelles règles de sélection. Une première approche, non relativiste, amène à penser que celles-ci portent sur le moment cinétique *orbital* et sont donc indépendantes du spin, mais la prise en compte du couplage spin-orbite fait apparaître des règles portant sur le moment cinétique *total* j [261] : pour une lumière polarisée circulaire droite notée ζ^- (resp. gauche, notée ζ^+), les transitions autorisées sont telles que $\Delta j = \pm 1$ et $\Delta m_j = +1$ (resp. $\Delta m_j = -1$), où l désigne le moment cinétique orbital et m_l sa projection le long de la direction du faisceau. Ceci revient en pratique à considérer que l'effet du retournement de la polarisation circulaire ($\zeta^+ \rightarrow \zeta^-$) équivaut à un retournement de l'axe de quantification du spin, et donc de l'aimantation de l'échantillon ($\vec{M} \rightarrow -\vec{M}$). Cette équivalence *n'est pas vérifiée* dans le cas de la photoémission résolue en spin de la bande de valence des matériaux ferromagnétiques [260, 262], comme l'illustre la figure 7.2 : interactions d'échange et couplage spin-orbite ne sont plus indépendants, et seul un calcul *ab initio* peut permettre d'interpréter rigoureusement les spectres observés [262].

Si l'on cherche à relier les intensités mesurées aux densités d'états $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$, il faut donc faire intervenir *quatre* sections efficaces², dans des équations similaires à 7.4

$$I_{\uparrow}(\zeta^+) = \sigma_{\uparrow}(\zeta^+)n_{\uparrow}(E_F) \quad (7.5)$$

$$I_{\uparrow}(\zeta^-) = \sigma_{\uparrow}(\zeta^-)n_{\uparrow}(E_F) \quad (7.6)$$

$$I_{\downarrow}(\zeta^+) = \sigma_{\downarrow}(\zeta^+)n_{\downarrow}(E_F) \quad (7.7)$$

$$I_{\downarrow}(\zeta^-) = \sigma_{\downarrow}(\zeta^-)n_{\downarrow}(E_F) \quad (7.8)$$

La polarisation en spin mesurée en photoémission, une fois les asymétries expérimentales éliminées (voir A.3.1.3.3 page 219) et en sommant les intensités pour les polarisations ζ^+ et ζ^- , vaut alors :

$$P_P = \frac{[\sigma_{\uparrow}(\zeta^+) + \sigma_{\uparrow}(\zeta^-)]n_{\uparrow}(E_F) - [\sigma_{\downarrow}(\zeta^+) + \sigma_{\downarrow}(\zeta^-)]n_{\downarrow}(E_F)}{[\sigma_{\uparrow}(\zeta^+) + \sigma_{\uparrow}(\zeta^-)]n_{\uparrow}(E_F) + [\sigma_{\downarrow}(\zeta^+) + \sigma_{\downarrow}(\zeta^-)]n_{\downarrow}(E_F)} \quad (7.9)$$

En pratique, très peu d'études portent sur les différentes sections efficaces définies par les équations 7.5 à 7.8, et la plupart des travaux les supposent implicitement toutes égales, ce qui est sans doute assez proche de la réalité. Dans ces conditions, P_P est une bonne valeur approchée de la polarisation *absolue* P définie par 7.2, et la photoémission résolue en spin est bien la plus directe des méthodes de mesure de la polarisation en spin. Depuis le développement des sources de rayonnement synchrotron il est de plus possible de choisir l'énergie de la lumière incidente, afin de faire ressortir certains aspects des spectres. La photoémission permet également d'étudier une assez large plage de la bande de valence, contrairement aux méthodes utilisant des supraconducteurs (voir infra) qui sont limitées par la bande interdite de ces derniers.

Cependant, toute mesure de photoémission ne sonde qu'une faible profondeur sous la surface d'un échantillon (la profondeur sondée dépend du matériau mais surtout de l'énergie cinétique des photoélectrons et donc indirectement de la longueur d'onde utilisée; elle est typiquement de l'ordre de quelques nm); il faut donc faire l'hypothèse que la structure de bande mesurée est similaire à celle du matériau massif. Il est de plus nécessaire de travailler sur une surface exempte de contamination, ce qui impose une longue préparation³ de l'échantillon si celui-ci est élaboré *ex situ*. Les détecteurs de Mott (voir A.3.1.3 page 216) utilisés pour obtenir la résolution en

2. pour alléger l'écriture, nous omettons la dépendance en énergie et écrivons les sections efficaces comme fonctions de la seule polarisation de la lumière

3. à base de recuit(s) sous oxygène et/ou abrasion(s) ionique.

spin occasionnent par ailleurs une perte très importante de signal (environ 99.9 %!), ce qui oblige souvent à détériorer la résolution en énergie pour obtenir un signal suffisant. En pratique le rapport $\Delta E/E$ est donc bien inférieur au cours d'une expérience de photoémission résolue en spin aux 10^{-4} que permettent d'atteindre les lignes de lumière. Enfin, les mesures doivent être faites à champ nul, c'est à dire dans l'état rémanent de l'échantillon, ce qui entraîne une correction pour les matériaux dont le cycle d'hystérésis n'est pas carré (voir 7.2.2.2).

7.1.1.2 Réflexion d'Andreev

Une seconde méthode de mesure de la polarisation en spin, historiquement la plus récente, utilise la réflexion d'Andreev à un contact ponctuel métal/supraconducteur [263–265]. Le principe en est illustré à la figure 7.3 : dans le cas d'un métal non magnétique ou partiellement polarisé, il est possible de faire circuler un courant lorsque la tension est inférieure à Δ/e , 2Δ étant la bande interdite du supraconducteur. Le passage d'un électron de spin s du métal dans le supraconducteur s'accompagne de la réflexion d'un trou de spin s (correspondant à une lacune dans une bande de spin $-s$) à l'interface métal-supraconducteur; les deux électrons, de spin \uparrow et \downarrow , passés dans le supraconducteur forment une paire de Cooper. L'ensemble du processus est connu sous le nom de réflexion d'Andreev [266].

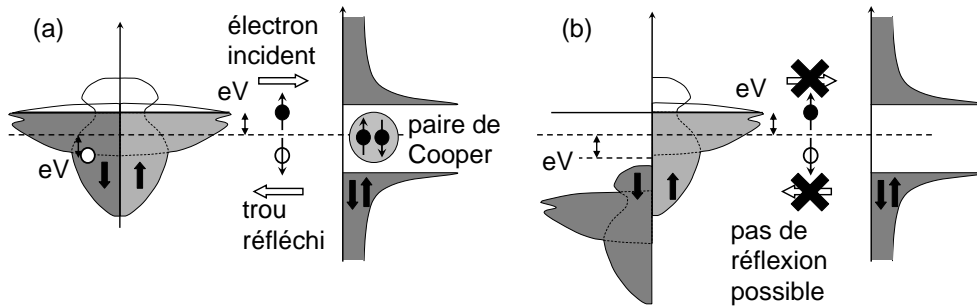


FIG. 7.3 — Principe de la réflexion d'Andreev. (a) : cas du métal non magnétique. Le passage d'un électron de spin s du métal dans le supraconducteur s'accompagne de la réflexion d'un trou de spin s dans le métal, de façon à permettre la formation d'une paire de Cooper dans le supraconducteur. Ce mécanisme entraîne la circulation d'un courant pour des tensions inférieures à Δ/e . (b) : cas du demi-métal. Les électrons pouvant constituer le courant dans le métal ont tous le même spin, ici \uparrow , et l'absence de bande de spin \downarrow interdit le processus de réflexion décrit en (a). Le courant est nul pour $eV < \Delta$.

L'extraction de la polarisation en spin est possible en extrapolant la théorie de Blonder-Thinkam-Klapwijk (BTK), initialement développée pour décrire la réflexion d'Andreev des métaux *non magnétiques*. En supposant le

contact parfait, il vient :

$$\frac{1}{G_n} \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V=0} = 2(1 - P_C) \quad (7.10)$$

où G_n désigne la conductance du contact lorsque le supraconducteur est dans l'état normal⁴ et P_C la polarisation en spin du *courant* dans le métal, qui, si l'on suppose pour simplifier qu'une seule bande est présente au niveau de Fermi, est définie par⁵:

$$P_C = \frac{j_{\uparrow} - j_{\downarrow}}{j_{\uparrow} + j_{\downarrow}} = \frac{n_{\uparrow}(E_F)v_{F,\uparrow} - n_{\downarrow}(E_F)v_{F,\downarrow}}{n_{\uparrow}(E_F)v_{F,\uparrow} + n_{\downarrow}(E_F)v_{F,\downarrow}} \quad (7.11)$$

où $v_{F,\uparrow}$ et $v_{F,\downarrow}$ désignent les vitesses de Fermi, *a priori* différentes pour les deux directions de spin.

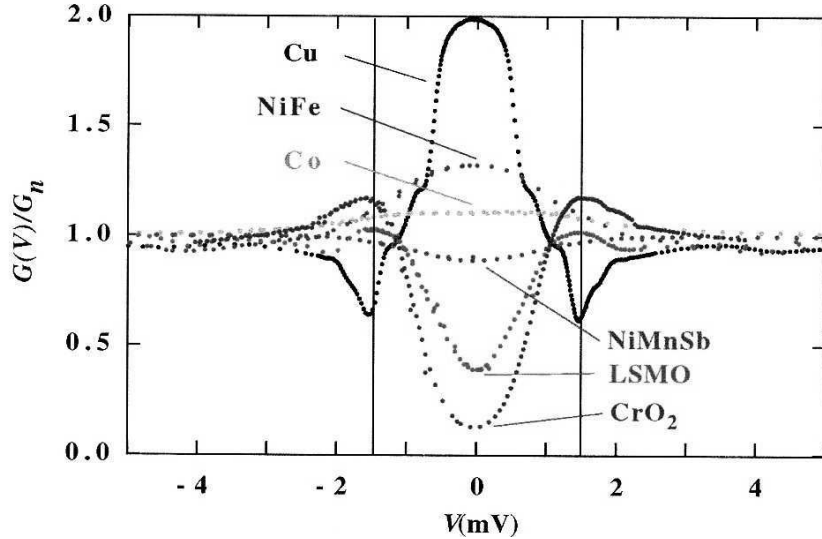


FIG. 7.4 – Exemple de mesures de polarisation en spin par réflexion d'Andreev à un contact ponctuel. La polarisation P_C vaut 35 % pour le NiFe, 42 % pour le cobalt, 58 % pour le NiMnSb, 78 % pour le $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ et $\simeq 100$ % pour le CrO_2 . L'exemple du cuivre illustre la courbe obtenue pour une polarisation nulle. (d'après la référence [264])

Le grand intérêt de cette méthode est la facilité de sa mise en œuvre : aucune préparation de l'échantillon n'est requise, l'expérience consistant à plaquer une pointe supraconductrice sur la surface du film mince dont on

4. la mesure de G_n est réalisée à la même température que celle de la courbe $I(V)$, en appliquant un champ supérieur au champ critique du supraconducteur

5. si l'impédance du contact est trop élevée, il faut remplacer v_F par v_F^2 [85].

cherche à déterminer la polarisation (on obtient alors des courbes semblables à celles reproduites à la figure 7.4). La résolution en énergie est de plus très supérieure à celle de la photoémission, puisque la réflexion d'Andreev sonde les états situés à moins de Δ (bande interdite du supraconducteur) du niveau de Fermi, et que Δ est de l'ordre du meV pour les supraconducteurs conventionnels utilisés. La polarisation mesurée (notée P_C), si elle diffère de la grandeur définie par 7.2, est par ailleurs plus pertinente pour certaines applications telles l'injection de spins pour lesquelles on s'intéresse à la polarisation du courant et non de la densité d'états.

La mesure de la polarisation en spin par réflexion d'Andreev est cependant limitée aux basses températures, requises pour obtenir un contact supraconducteur; la température critique du niobium, qui est le matériau le plus utilisé, est par exemple de 9.3 K. De plus, il est essentiel que la chute de tension ait lieu quasi-exclusivement à l'interface métal-supraconducteur, afin de permettre un ajustement fiable des courbes dI/dV . Ceci exclut tous les matériaux isolants à basse température. Par ailleurs, l'extraction de P_C est plus complexe que ne le laisse supposer l'équation 7.10 : l'ajustement de la courbe dI/dV fait apparaître trois paramètres [267] en plus de P_C , à savoir la hauteur effective de barrière Z , la bande interdite du supraconducteur Δ (qui diffère de la valeur rapportée pour le matériau massif, et peut varier localement), et un paramètre d'élargissement ω dû seulement en partie à l'agitation thermique. Les ajustements se révèlent délicats, puisque les paramètres Z et P_C ont des actions souvent opposées, et qu'une variation de l'un peut donc compenser celle de l'autre [268]. Enfin, l'application d'un champ magnétique peut provoquer des erreurs dans les ajustements; ceci ne limite pas la méthode elle-même, puisque les mesures de conductance différentielle se font à champ nul, mais en interdit l'usage pour les matériaux ayant de trop petits domaines magnétiques, les parois de domaines entraînant d'important champs de fuite [269].

7.1.1.3 Jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur

Une dernière méthode de mesure *directe* de la polarisation en spin, développée par Meserve et Tedrow, fait appel aux jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur [189, 232, 270], dont le principe est illustré à la figure 7.5. Le métal ferromagnétique à étudier est séparé du supraconducteur par une fine barrière tunnel. Le matériau de loin le plus utilisé est l'aluminium, en raison de son champ critique élevé - de l'ordre de 50 kOe- lorsqu'il est déposé en couche mince et du long temps de vie du spin des électrons [270].

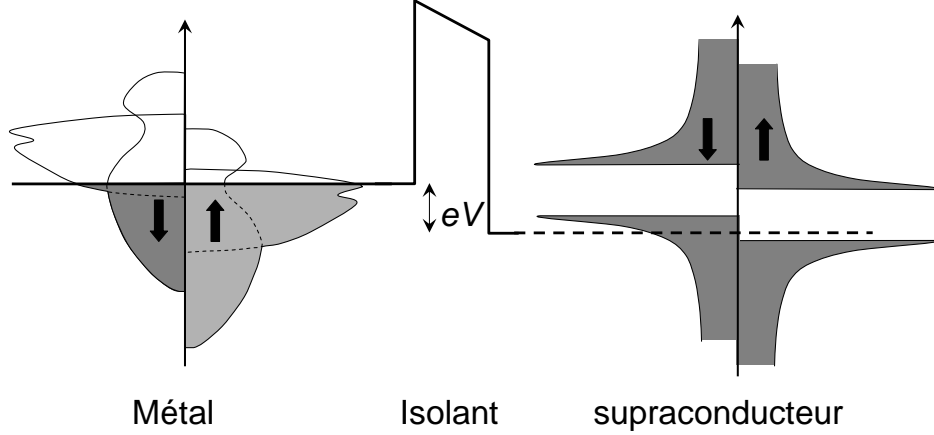


FIG. 7.5 – Principe de la mesure de la polarisation en spin à l'aide de jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur. L'application d'un champ magnétique entraîne une séparation Zeeman dans les densités d'états de quasi-particules du supraconducteur, qui est mise à profit pour déterminer la polarisation en spin.

Le courant à travers ce dispositif est donné par la règle d'or de Fermi [270] :

$$I(V) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} |M_{\sigma}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} n_{m,\sigma}(E - eV) n_{s,\sigma}(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (7.12)$$

où $n_{m,\sigma}$ (resp. $n_{s,\sigma}$) désigne la densité d'états de spin σ dans le métal (resp. le supraconducteur), M_{σ} le coefficient de transmission de la barrière tunnel pour les électrons de spin σ , supposé indépendant de E sur l'intervalle à considérer⁶ et f la fonction de Fermi-Dirac. La conductance différentielle, qui est la grandeur mesurée par les expériences, s'écrit alors⁷ :

$$G(V) = \frac{dI}{dV} \simeq \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} |M_{\sigma}|^2 n_{m,\sigma}(E) \int_{-\infty}^{+\infty} n_{s,\sigma}(E) K(E - eV) dE \quad (7.13)$$

avec⁸ :

$$K(E - eV) = \frac{d}{dV} [f(E - eV)] = \frac{e\beta e^{\beta(E-eV)}}{(e^{\beta(E-eV)} + 1)^2} \quad (7.14)$$

6. Merservey et Tedrow le supposaient également indépendant du spin, ce qui n'est pas vrai en toute rigueur comme le montre les calculs *ab initio* [271]

7. on considère $n_{m,\sigma}(E - eV)$ comme indépendant de V , ce qui est justifié vu les tensions considérées, qui sont de l'ordre du mV; ce terme peut de plus être sorti de l'intégrale car il varie peu sur l'intervalle dans lequel K n'est pas quasi-nul

8. on prend le potentiel chimique comme origine des énergies, ce qui revient à poser $\mu = 0$ dans 7.14

Le graphe de la fonction $K(E - eV)$ est un pic de largeur $k_B T$ centré en eV , qui tend vers la distribution de Dirac à température nulle. La possibilité de mesurer la polarisation repose sur l'écartement des densités d'états \uparrow et \downarrow du supraconducteur par effet Zeeman [232], l'écart étant de $2\mu_B H$. Dans ces conditions, la courbe dI/dV mesurée expérimentalement apparaît comme la somme de deux contributions, chacune correspondant à une direction de spin σ et pouvant s'écrire $|M_\sigma|^2 n_{m,\sigma}(E_F)(K * n_{s,\sigma})(eV)$ où $*$ désigne le produit de convolution (voir figure 7.6).

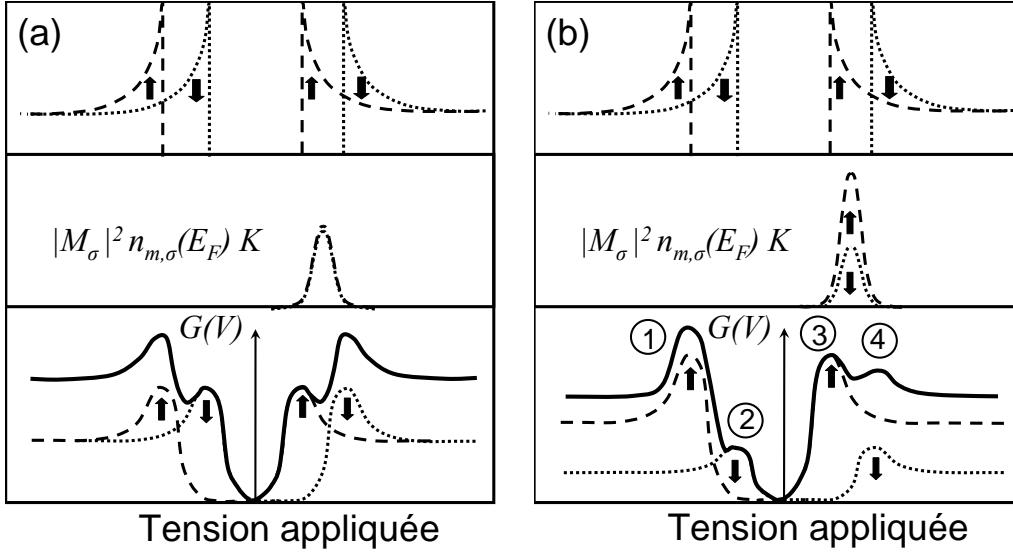


FIG. 7.6 – Mesure de la polarisation en spin à l'aide de jonction Métal/Isolant/Supraconducteur. Panneau du haut : densité d'états dans le supraconducteur, avec séparation Zeeman selon le spin et apparition d'une densité d'états \uparrow (tirets) et \downarrow (pointillés). Au milieu : produit $n_{m,\sigma}(E_F)K$. En bas : allure de la courbe $G(V)$. (a) cas d'un métal non magnétique. Le produit $n_{m,\sigma}(E_F)K$ est indépendant du spin, et la courbe $G(V)$ est symétrique. (b) cas d'un métal ferromagnétique. La différence entre $n_{m,\uparrow}(E_F)$ et $n_{m,\downarrow}(E_F)$ entraîne l'asymétrie de la courbe $G(V)$. La polarisation en spin est mesurée à l'aide des valeurs de G aux quatre pics indiqués sur la figure.

La polarisation en spin tunnel P_T (parfois notée également TSP pour Tunnel Spin Polarization) est alors obtenue à partir des quatre pics de conductance signalés sur la figure 7.6 (b) selon la formule :

$$P_T = \frac{(G_4 - G_2) - (G_3 - G_1)}{(G_4 - G_2) + (G_3 - G_1)} \quad (7.15)$$

Il est à noter que, même dans les hypothèses simples du calcul que nous venons d'effectuer (on n'a entre autre considéré qu'une seule bande), P_T n'est

pas la polarisation en spin définie en 7.2, mais s'écrit :

$$P_T = \frac{n_{\uparrow}(E_F)|M_{\uparrow}|^2 - n_{\downarrow}(E_F)|M_{\downarrow}|^2}{n_{\uparrow}(E_F)|M_{\uparrow}|^2 + n_{\downarrow}(E_F)|M_{\downarrow}|^2} \quad (7.16)$$

Cette dernière expression indique un des intérêts de la méthode : on mesure la polarisation en spin *transmise à travers la barrière tunnel*, c'est donc la grandeur la plus pertinente du point de vue des jonctions tunnel magnétiques. La résolution en énergie est de plus excellente, puisque donnée par la largeur de la fonction K : aux températures de travail (de l'ordre de 1 K), on sonde moins de 10^{-4} eV de part et d'autre du niveau de Fermi du métal.

7.1.1.4 Jonctions tunnel magnétiques

Les trois méthodes évoquées jusqu'ici sont dédiées à la mesure de la polarisation en spin, qui peut alors être utilisée pour prédire les performances des dispositifs pratiques tels que les jonctions tunnel magnétiques. Il est également possible de procéder à l'inverse et de déduire la valeur de la polarisation en spin des mesures de magnétorésistance tunnel. On réécrit pour cela la règle d'or de Fermi de façon similaire à 7.12 :

$$I(V) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} |M_{\sigma}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} n_{1,\sigma}(E - eV) n_{2,\sigma}(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (7.17)$$

qui conduit à la formule de Jullière (voir 5.1.1.2.1 page 125) :

$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (7.18)$$

où les indices 1 et 2 correspondent aux deux électrodes. Inverser l'équation 7.18 requiert d'utiliser une électrode de polarisation connue, ou d'utiliser deux électrodes identiques. Une difficulté supplémentaire apparaît dans le premier cas : il convient de connaître la polarisation en spin *du couple électrode-barrière* : la polarisation tunnel est en fait une propriété d'interface [12, 13]. Cette méthode de détermination de P est quoi qu'il en soit très indirecte, et révèle souvent les limites du modèle de Jullière.

7.1.1.5 Effets de structure de bande

Dans la présentation que nous avons faite des différentes méthodes de mesure de la polarisation en spin, nous n'avons considéré que les densités d'états $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$, et non la structure de bande définie par les relations de dispersions $E_{\uparrow}^i(\vec{k})$ et $E_{\downarrow}^i(\vec{k})$ (i servant à distinguer les différentes

bandes). Même les mesures intégrées en \vec{k} (photoémission non résolue en angle, mesures sur des matériaux amorphes), ne permettent d'accéder qu'à la grandeur

$$P_{\text{mes}} = \frac{\sum_i \alpha_{\uparrow}^i n_{\uparrow}^i(E_F) - \sum_i \alpha_{\downarrow}^i n_{\downarrow}^i(E_F)}{\sum_i \alpha_{\uparrow}^i n_{\uparrow}^i(E_F) + \sum_i \alpha_{\downarrow}^i n_{\downarrow}^i(E_F)} \quad (7.19)$$

où les coefficients α_{\uparrow}^i et α_{\downarrow}^i sont les grandeurs *modulant* les densités d'états *partielles* n_{\uparrow}^i et n_{\downarrow}^i dans les différentes mesures (sections efficaces pour la photoémission, vitesse de Fermi pour la réflexion d'Andreev, transmission de la barrière tunnel dans les mesures sur jonctions Métal/Isolant/Supraconducteur). Quelle que soit la méthode utilisée, les coefficients α_{σ}^i dépendent fortement de la bande considérée. Ainsi le choix de l'énergie incidente en photoémission permet de favoriser les bandes à "caractère" s , p ou d ⁹ : états d à basse énergie, états s aux longueurs d'ondes plus courtes. De même une barrière tunnel peut agir comme un filtre orbital, lorsque l'atténuation dépend de la symétrie des fonctions d'onde (de Bloch) considérées (voir figure 5.2 page 128).

7.1.2 Résultats obtenus sur Fe₃O₄ rapportés par la littérature

La prédiction du caractère demi-métallique de la magnétite [9–11] a encouragé un grand nombre de groupes à entreprendre des mesures de la polarisation en spin de Fe₃O₄. Toutefois, la très forte résistivité du matériau à basse température interdit en pratique les mesures utilisant des supraconducteurs, qui du fait de la transition de Verwey ne sont de plus pas forcément représentatives de la polarisation en spin à température ambiante. Nous exposons dans les deux paragraphes suivants les résultats obtenus par les deux méthodes pour lesquelles la mesure est possible : la photoémission résolue en spin et la mesure de magnétorésistance.

7.1.2.1 Photoémission résolue en spin

Le tableau 7.1 donne les principales caractéristiques des études de photoémission résolue en spin publiées¹⁰ à ce jour sur des films de Fe₃O₄, certaines

9. en toute rigueur, les symétries des bandes ne sont pas celles des orbitales atomiques, mais s'en rapproche parfois suffisamment pour que l'on parle de bande de caractère s , p ou d .

10. ref. 91 : Y. S. Dedkov *et al.* ; ref. 92 : M. Fonin *et al.* ; ref. 93 : H.-J. Kim *et al.* ; ref. 272 : D.J. Huang *et al.* ; ref. 273 : S.A. Morton *et al.*

| Référence | 91 | 92 | 93 | 272 | 273 |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Orientation | (111) | (111) | (111) | (100) | (100) |
| pulse de champ (Oe) | 500 | 500 | 0 | ? | 0 |
| Polarisation de la lumière (%) | 0 | 0 | 85 | ? | ? |
| Energie des photons (eV) | 21.2 | 21.2 | dans l'UV | 530 | 160 |
| Résolution (eV) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.5 | 0.5 |
| Polarisation en spin(%) | -80 | -60 | +16 | -40 | -40 |

TAB. 7.1 – Polarisations en spin de Fe_3O_4 obtenues par photoémission résolue en spin, et principales caractéristiques des mesures.

mesures étant reproduites à la figure 7.7. A une exception près¹¹, les polarisations mesurées sont négatives, en accord avec les calculs de structures de bandes et les modèles de transport dans Fe_3O_4 , qui prédisent la présence des seuls porteurs de spin minoritaire au niveau de Fermi. L'amplitude de la polarisation est toutefois variable, et aucun accord n'apparaît quant à la demi-métallité de Fe_3O_4 : Dedkov *et al.* affirment que Fe_3O_4 est bien demi-métallique, tandis que Huang *et al.* attribuent la valeur de -40 % aux corrélations électroniques et en concluent que Fe_3O_4 *n'est pas* demi-métallique. Enfin Morton *et al.* obtiennent une mesure qu'ils affirment compatible avec les calculs de structure de bande de Zhang et Satpathy [11] une fois la résolution expérimentale et la non saturation de Fe_3O_4 prise en compte.

Le fait de devoir réaliser les mesures de photoémission à champ nul introduit des difficultés supplémentaires, liées au fait que la rémanence d'un film de Fe_3O_4 est sensiblement inférieure à l'aimantation à saturation : il faut donc corriger la valeur brute de P_P à l'aide du rapport M_R/M_S . Par ailleurs, il est également nécessaire d'effectuer les mesures par paires, afin d'éliminer les asymétries dans la détection du spin (voir A.3.1.3.3). Cette opération peut être réalisée à l'aide d'un champ magnétique pulsé, appliqué alternativement dans un sens et dans l'autre. Il convient alors d'appliquer une impulsion suffisamment intense pour obtenir la rémanence maximale, ce qui ne nous semble pas assuré dans le cas des travaux de Dedkov *et al.* [91, 92] : ces auteurs appliquent un champ relativement faible (500 Oe), insuffisant pour saturer la plupart des échantillons de Fe_3O_4 mentionnés dans la littérature, mais ne donnent aucune caractérisation magnétique macroscopique type VSM, SQUID ou magnétométrie par effet Kerr des films étudiés par photoémission résolue en spin. D'autre part Huang *et al.* [272] utilisent pour estimer l'aimantation des règles de somme dont la validité est incertaine [274] et nous

^{11.} les auteurs de la référence 93 attribuent le signe positif de la polarisation mesurée sur leur échantillon à l'insuffisante qualité de celui-ci

donnons dans le tableau 7.1 la valeur *non corrigée par le rapport M_R/M_S* .

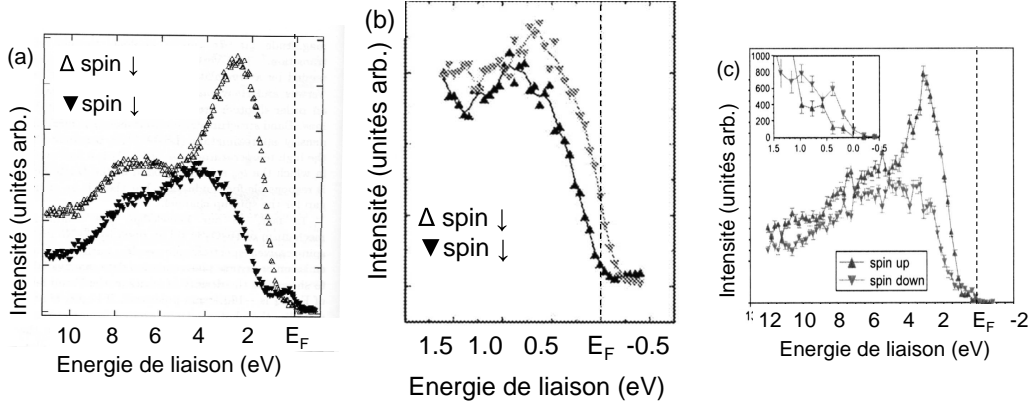


FIG. 7.7 – Exemples de mesure de photoémission résolue en spin sur Fe_3O_4 . (a) Etude de Huang *et al.* [272], qui conclut au caractère non demi-métallique de Fe_3O_4 . (b) étude de Dedkov *et al.* [91], polarisation quasi totale de Fe_3O_4 . (c) étude de Morton *et al.* [273], qui conclut que la mesure brute ($P_P = -40\%$) est compatible avec la demi métallicité une fois la résolution en énergie et la non saturation de Fe_3O_4 prise en compte.

7.1.2.2 Transport tunnel

| Référence | barrière | seconde électrode | TMR (%) | | |
|-----------|----------------------------------|--|---------|------|-------|
| | | | 4 K | 80 K | 300 K |
| 127 | MgO (5 nm) | Fe_3O_4 | - | - | + 0.5 |
| 275 | MgO (6 nm) | Fe_3O_4 | - | - | 0.4 |
| 250 | CoCr_2O_4 (6 nm) | $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ | - | -8 * | - |
| 109 | SrTiO_3 (10 nm) | $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ | - | - 30 | - |
| 276 | AlO_x (2 nm) | Co | + 43 | - | + 13 |
| 277 | AlO_x (1.5 nm) | CoFe | - | - | +14 |
| 278 | AlO_x (1.2 nm) | CoFe | - | + 10 | + 14 |

TAB. 7.2 – comparaison des différentes mesures de TMR

* : nous normalisons la magnétorésistance par rapport à la valeur de la résistance à champ nul, afin de pouvoir comparer cette mesure avec les autres.

Le tableau¹² 7.2 synthétise les différents résultats de TMR obtenus à l'aide de jonctions tunnel magnétiques incluant une ou deux électrodes de

12. Ref. 127: Li *et al.*; ref. 275: van der Zaag *et al.*; ref. 250: Hu *et al.*; ref. 109: Ghosh *et al.*; ref. 276: Seneor *et al.*; ref. 277: Aoshima *et al.*; ref. 278: Matsuda *et al.*;

Fe_3O_4 . On peut classer celles-ci en trois catégories :

- les jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ épitaxiées : alors que les jonctions sont de bonne qualité cristalline, la TMR est négligeable. Ceci est attribué par les auteurs à la présence de court-circuits dans la barrière ou la dégradation de Fe_3O_4 à l'interface avec MgO.
- les jonctions à contre électrode de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ demi-métallique : la TMR obtenue est importante et *négative*. La polarisation à l'interface $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ étant positive [12, 13], on peut en déduire que la polarisation à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrTiO}_3$ est négative. La situation est moins claire pour la barrière de CoCr_2O_4 , la polarisation à l'interface $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{CoCr}_2\text{O}_4$ n'ayant pas à notre connaissance été étudiée séparément.
- les jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{M}$ ($\text{M} = \text{Co}$ ou CoFe) : ce sont celles qui aboutissent aux TMR les plus élevées à température ambiante. Toutefois la barrière tunnel est élaborée par dépôt d'aluminium métal puis oxydation par plasma, après dépôt sur Fe_3O_4 pour les références 277 et 278, procédé qui peut conduire à la formation de fer à l'interface (voir référence 244 et paragraphe 6.2 page 141). Seule la référence 276 (Seigneur *et al.*) s'attache à exclure la présence de fer métal à l'interface. Ces trois études mesurent une TMR *positive*, ce qui est contradictoire avec le signe attendu d'après la formule de Jullière (la polarisation *effective* de l'interface AlO_x/Co est de + 35 %) [279].

7.2 Mesure par photoémission de la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Nous décrivons maintenant la première mesure de polarisation en spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ réalisée au cours de cette thèse, effectuée par photoémission résolue en spin. Les spectres ont été obtenus sur la ligne ID 08 de l'ESRF en collaboration avec Nick Brookes (responsable de ligne) et Alberto Tagliaferri (Politecnico di Milano). L'onduleur qui fournit le faisceau permet de travailler avec une lumière polarisée circulairement (droite ou gauche) à environ 100 %. Nous avons utilisé deux des cinq chambres ultravide de la ligne : en plus des études de photoémission proprement dites, une journée a été consacrée à l'acquisition de spectres de dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (acronyme anglais XMCD, voir A.3.3 page 222) dans la chambre dédiée, qui est équipée d'un aimant supraconducteur permettant l'application de champ magnétiques jusqu'à 60 kOe. Trois échantillons ont été étudiés : un film de Fe_3O_4 (appelé référence dans la suite) et deux bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-}$

Al_2O_3 .

7.2.1 Caractérisation de l'échantillon

7.2.1.1 Stœchiométrie

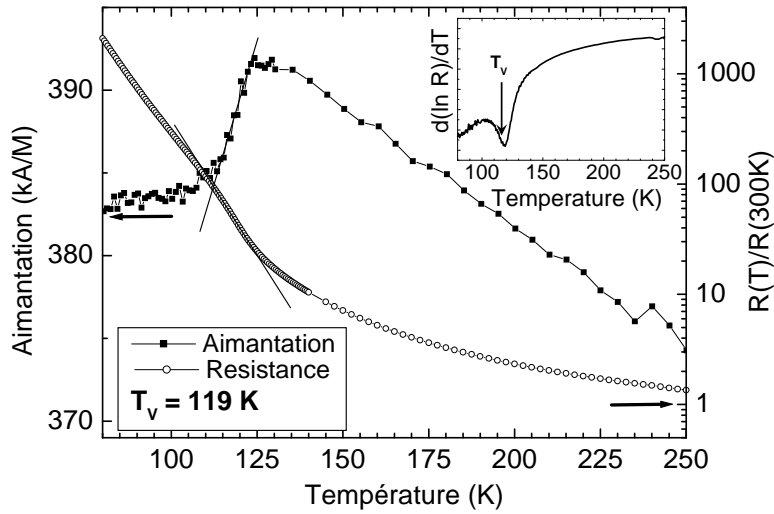


FIG. 7.8 – Transition de Vervey du film de référence de Fe_3O_4 . Les deux déterminations de T_V , à partir des courbes $M(T)$ et $R(T)$ coïncident et la valeur de 119 K est très proche de celle observée pour le matériau massif

Comme évoqué au chapitre 4, la mesure de la température de Vervey T_V permet de déterminer la qualité d'un échantillon. Etant donné la détérioration de l'échantillon consécutive aux mesures $R(T)$ et surtout $M(T)$ (par condensation d'eau sur l'échantillon à la fin de la procédure), aucune expérience de ce type n'a été entreprise sur la bicouche effectivement mesurée en photoémission pour réserver la possibilité d'études futures, et les mesures réalisées sur la couche de Fe_3O_4 de référence (reproduites à la figure 7.8) l'ont été *après* les expériences conduites à l'ESRF. Sa température de transition T_V étant parmi les plus élevées que nous ayons mesuré (voir tableau 4.2 page 105), ce film de Fe_3O_4 de 25 nm d'épaisseur peut effectivement être considéré comme une référence stœchiométrique.

Le rayonnement synchrotron fournit de plus un moyen de contrôle *non destructif* extrêmement précis de la stœchiométrie d'un échantillon grâce aux mesures d'absorption X et d'XMCD (voir figure 7.9). Le spectre d'absorption X du film de référence est caractéristique du Fe_3O_4 stœchiométrique [280,281]. Le spectre de l'échantillon noté "bicouche 1" est identique à celui du film non recouvert dans la limite de la résolution expérimentale, tandis que celui de

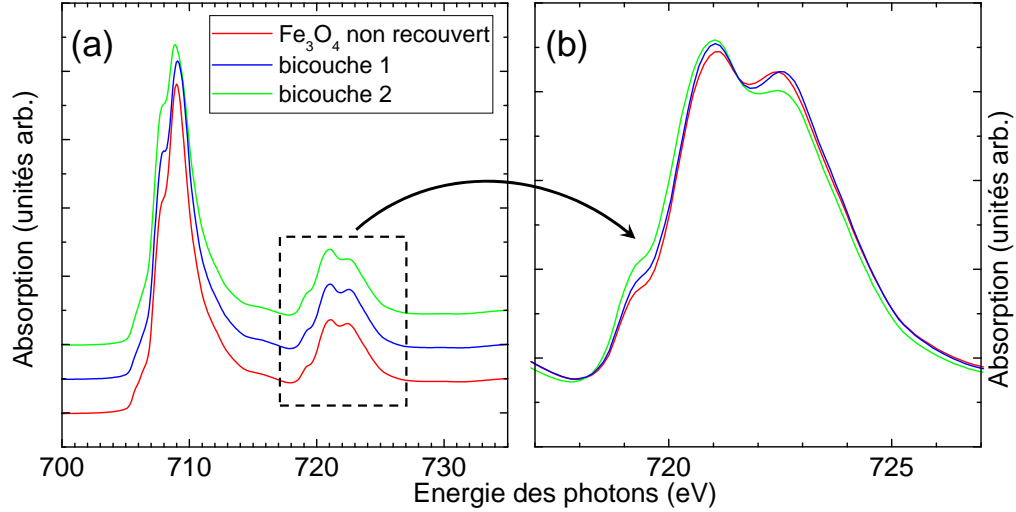


FIG. 7.9 – (a): absorption X au seuil $L_{2,3}$ du fer. Les spectres sont décalés par souci de clarté. (b): détail du seuil L_2 . L'échantillon noté "bicouche 2" a été écarté de la suite de l'étude puisque son spectre au seuil $L_{2,3}$ du fer ne correspond pas au Fe_3O_4 stœchiométrique.

l'autre bicouche est légèrement différent, ce qui nous a conduit à écarter cet échantillon pour les études de photoémission.

Une analyse plus précise peut être effectuée à l'aide des spectres XMCD : les spectres se composent de trois pics (voir figure 7.10 (a)), chacun correspondant à un type d'ion fer ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{octa}}$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tetra}}$) et les intensités relatives de ces pics sont donc liées à la stœchiométrie de l'échantillon. En pratique, la technique se révèle aussi sensible que la spectroscopie Mössbauer pour évaluer l'écart à la stœchiométrie de Fe_3O_4 , un écart de 1% suffisant à modifier la forme du signal dichroïque [282]. Les spectres XMCD du film de référence ainsi que de la bicouche n°1 sont présentés à la figure 7.10 (b). L'*amplitude*¹³ du signal dichroïque de la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est réduite d'environ 15 % par rapport à celle du spectre obtenu pour Fe_3O_4 non recouvert, ce qui indique une légère diminution d'aimantation à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (la profondeur d'échappement des électrons est de l'ordre de 5 nm aux longueurs d'ondes utilisées). Toutefois les *formes* des deux spectres sont identiques, et donc l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ peut être considérée comme stœchiométrique dans la limite de précision de l'XMCD (il faut cependant noter que la profondeur sondée est environ trois fois supérieure à

13. les spectres d'absorption pour les polarisation ζ^+ et ζ^- sont tous normalisés en définissant l'intensité avant le pic ($h\nu \sim 700$ eV) comme 0 et celle après le pic ($h\nu \sim 735$ eV) comme 1

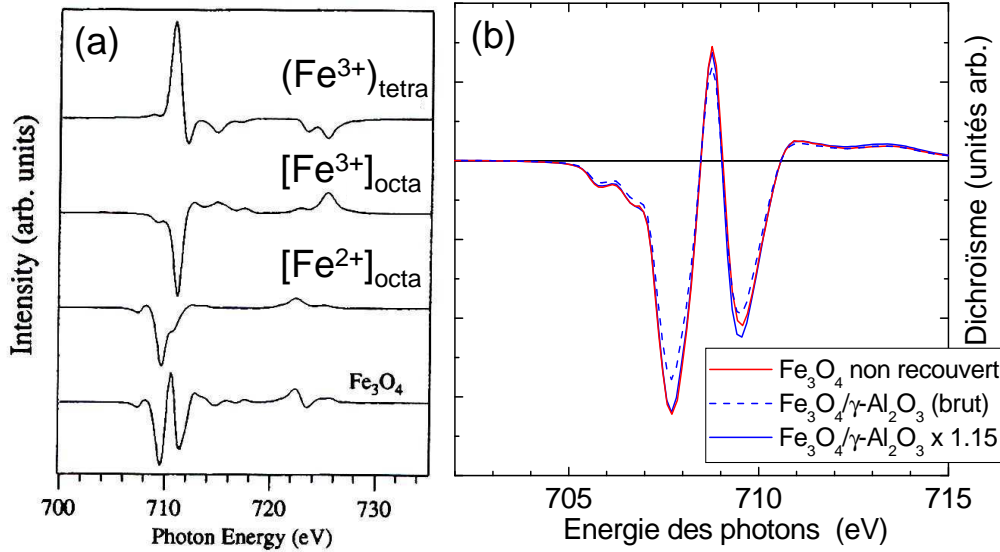


FIG. 7.10 – (a) : spectre XMCD théorique de Fe_3O_4 au seuil $L_{2,3}$ du fer, et détail des contributions des différents ions. Chaque pic pouvant être associé à un type de cation, l'XMCD possède une très forte sensibilité chimique (d'après la référence 282). (b) : XMCD au seuil L_3 de la référence de Fe_3O_4 et de l'échantillon noté "bicouche 1".

celle de l'XPS utilisé au chapitre précédent).

7.2.1.2 Propriétés magnétiques

Les mesures de photoémission doivent être effectuées à champ nul, mais la procédure de mesure comporte l'application d'un champ magnétique pulsé alternativement positif ou négatif, afin de s'affranchir des asymétries expérimentales liées à la détection du spin. L'impulsion de champ magnétique doit être relativement intense, puisque les films élaborés au laboratoire sont assez durs magnétiquement (leur champ coercitif est de l'ordre de 400 Oe). Nous avons donc simulé l'histoire magnétique subie par l'échantillon à l'aide du VSM du laboratoire, afin de déterminer l'intensité minimale de l'impulsion de champ magnétique à appliquer dans la chambre de photoémission résolue en spin. Pour chaque point de mesure, l'échantillon préalablement désaimanté a été soumis à la séquence $-H \rightarrow +H \rightarrow -H \rightarrow +H$ avant la mesure de son aimantation rémanence, afin de reproduire l'accumulation de cycles d'aimantation dans la chambre de photoémission. La courbe de la figure 7.11 montre que la rémanence dépend fortement de l'amplitude du cycle lorsque celle-ci est inférieure à 2 kOe, et est quasiment constante au delà de 3 kOe. Ce dernier champ constitue donc la valeur *minimale* de l'impulsion

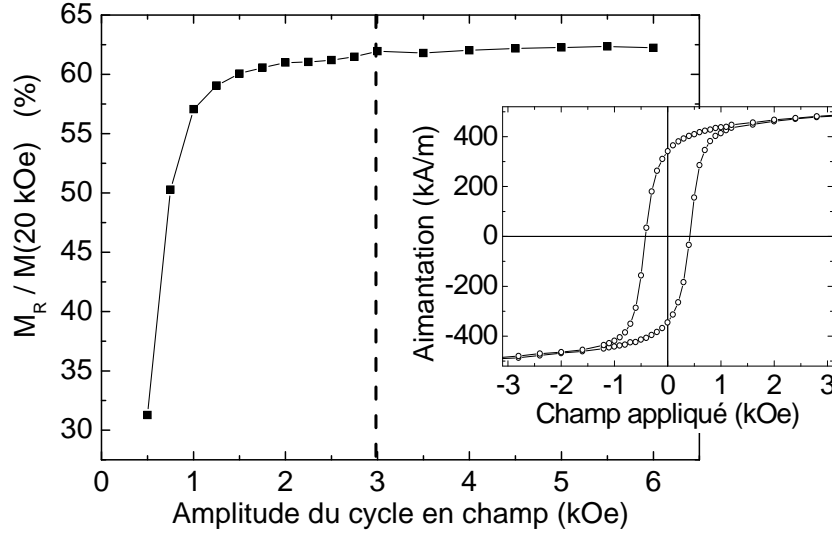


FIG. 7.11 – Aimantation rémanente (normalisée par rapport à $M(20 \text{ kOe})$) de la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ retenue pour les études de photoémission, en fonction de l'amplitude du cycle en champ magnétique et à température ambiante. Le trait pointillé indique l'amplitude minimale des impulsions de champ magnétiques utilisées pour les mesures de photoémission. L'insert montre le cycle d'hysteresis de la bicouche à 300 K, similaire à ceux des films de Fe_3O_4 non recouverts de même épaisseur (25 nm).

de champ à appliquer au cours d'une expérience de photoémission résolue en spin¹⁴

7.2.1.3 Continuité de la barrière

Une dernière caractérisation utile pour l'interprétation des mesures de photoémission porte sur la continuité de la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ couvrant Fe_3O_4 . En effet, l'atténuation des photoélectrons est une fonction exponentielle de l'épaisseur de la barrière, et il est donc essentiel que celle-ci recouvre entièrement la couche de Fe_3O_4 pour que le signal mesuré corresponde bien à l'*interface* $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et non à la surface libre de Fe_3O_4 . Nous avons donc réalisé une série d'images à l'aide d'un AFM à pointe conductrice (collaboration avec Karim Bouzehouane, UMR CNRS/Thalès, Palaiseau) sur la bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesurée en photoémission, la mesure électrique présentant elle aussi une dépendance exponentielle en l'épaisseur locale de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La figure 7.12 montre un exemple d'image (également reproduite à

¹⁴ ceci est délicat à réaliser dans un environnement ultravide. Nous avons utilisé un électro-aimant spécialement installé pour notre expérience, permettant d'appliquer des impulsions de champ pouvant aller jusqu'à 6 kOe.

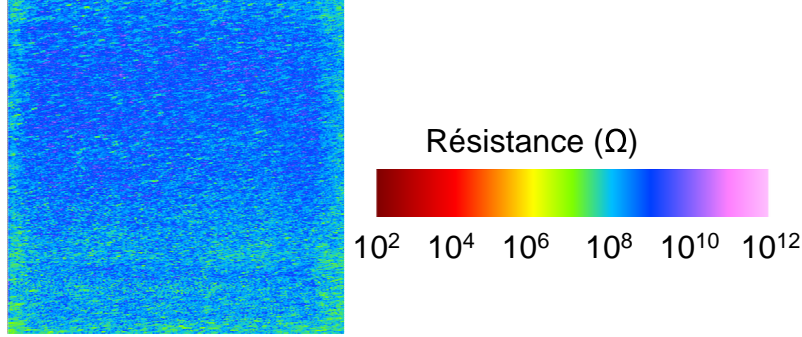


FIG. 7.12 – Cartographie électrique (image $3 \times 3 \mu\text{m}$), réalisée à l'aide d'un AFM à pointe conductrice, de l'échantillon mesuré en photoémission. A cette tension de polarisation de -3V , $\langle \log R \rangle$ vaut 8.5, contre 5.6 pour un échantillon non recouvert de même épaisseur.

la figure 6.11 page 154) validant¹⁵ la couverture homogène (pas de *pinholes*) de Fe_3O_4 par $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.2.2 Mesure

7.2.2.1 Mesure brute

L'échantillon sélectionné à l'issue des caractérisations décrites à la section précédente a été mesuré dans la chambre de la ligne ID8 dédiée à la photoémission résolue en spin. Du fait de la couverture de Fe_3O_4 par $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aucun nettoyage préalable de surface n'a été réalisé¹⁶. Le niveau de Fermi a été mesuré à l'aide d'une référence d'or (le travail de sortie de l'analyseur est de 3.5 eV), et la fonction de Sherman *effective* S_{eff} de l'analyseur de Mott utilisé pour la détection du spin a été mesurée à l'aide d'un échantillon de CuO ($S_{\text{eff}} = 0.14$). Etant donné la faiblesse du signal, nous avons dû dégrader la résolution à 0.7 eV pour obtenir un taux de comptage suffisant; l'intensité maximale a été obtenue pour une énergie des photons incidents $h\nu = 600 \text{ eV}$. L'asymétrie expérimentale a été éliminée en combinant les mesures de quatre séries d'expériences, correspondant aux deux sens de la polarisation de la lumière et aux deux sens de l'impulsion de champ magnétique.

Les résultats d'environ 24 heures d'acquisition sont présentés à la figure 7.13. Une fois la courbe lissée pour tenir compte de la résolution expérimentale, on obtient une valeur *brute* de la polarisation en spin *négative* $P_m \simeq -20\%$, qui doit être corrigée pour pouvoir être comparée au calcul

¹⁵. Cette série de mesures, réalisée avant les expériences à l'ESRF, nous a permis d'éliminer *a priori* un échantillon pour lequel la couverture n'était pas satisfaisante

¹⁶. Nous avons préféré éviter tout recuit pouvant endommager l'échantillon

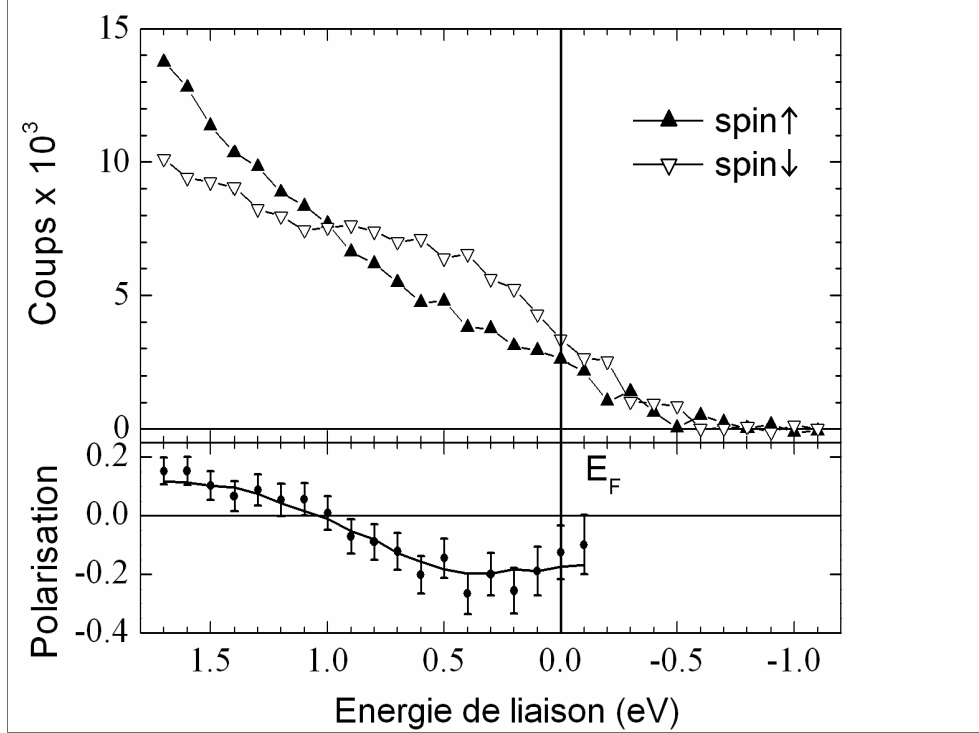


FIG. 7.13 – Photoémission résolue en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'énergie des photons incidents est de 600 eV, et la position du niveau de Fermi a été mesurée à l'aide d'une référence d'or. La courbe donnant la polarisation a été lissée pour prendre en compte la résolution expérimentale (0.7 eV).

de structure de bande.

7.2.2.2 Corrections dues à la rémanence

Si I_+ et I_- correspondent aux intensités moyennes obtenues à partir des quatre mesures (le spin est quantifié par rapport au référentiel *du laboratoire*), la polarisation en spin mesurée est définie par :

$$P_m = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (7.20)$$

I_+ et I_- ne sont égaux à I_\uparrow et I_\downarrow que si la rémanence est totale, ce qui n'est pas le cas des échantillons élaborés au laboratoire, comme illustré à la figure 7.11 dans le cas précis de l'échantillon mesuré en photoémission résolue en spin. La figure 7.14 illustre l'effet de cette rémanence partielle sur un cas simple : un matériau demi-métallique où deux types de domaines magnétiques coexistent montrera une polarisation en spin apparente inférieure à 100 %.

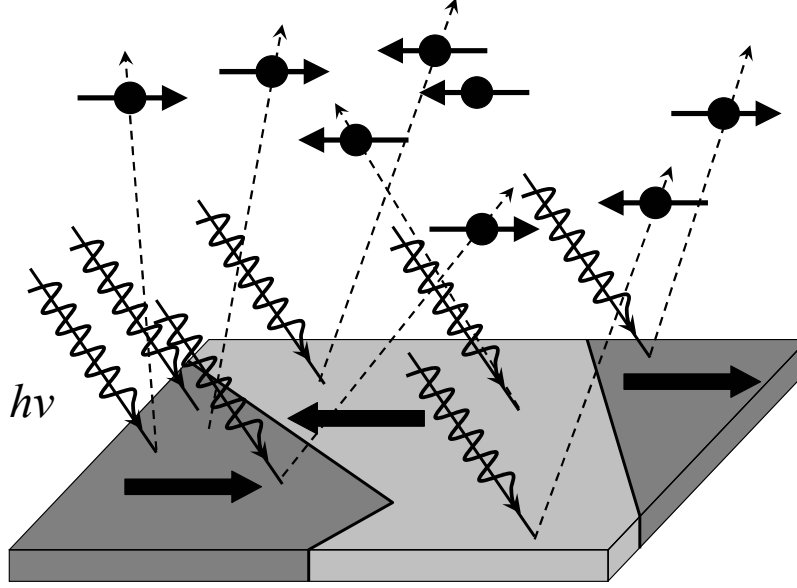


FIG. 7.14 – Diminution de la polarisation en spin apparente pour un échantillon non saturé. Par souci de clarté, on a représenté le cas d'un matériau demi-métallique (seuls les électrons ayant leur spin parallèle à l'aimantation sont présent au niveau de Fermi) à anisotropie uniaxiale (seuls deux types de domaines magnétiques coexistent).

Ceci reste vrai si l'anisotropie n'est pas uniaxiale et entraîne l'existence de plus de deux types de domaines. En effet, supposons que l'on observe p types de domaines, chacun en proportion x_i ($\sum x_i = 1$), les aimantations étant désorientées de θ_i par rapport à l'axe choisi pour quantifier le spin *dans le laboratoire*. En négligeant la largeur des parois de domaines, et donc la diminution d'aimantation correspondante, l'aimantation s'écrit simplement :

$$M = M_0 \sum_{i=1}^p x_i \cos \theta_i \quad (7.21)$$

où M_0 désigne l'aimantation à saturation théorique de l'échantillon. D'autre part les directions \uparrow et \downarrow qui nous intéressent pour la polarisation en spin sont définies *localement*, et l'on a [283] :

$$|+\rangle = \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right) |\uparrow\rangle_i + \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) |\downarrow\rangle_i \quad (7.22)$$

$$|-\rangle = \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right) |\uparrow\rangle_i - \cos\left(\frac{\theta_i}{2}\right) |\downarrow\rangle_i \quad (7.23)$$

où $|+\rangle$ et $|-\rangle$ correspondent aux directions de spin dans le référentiel du laboratoire. Les intensités I_+^i et I_-^i mesurées en provenance des domaines de

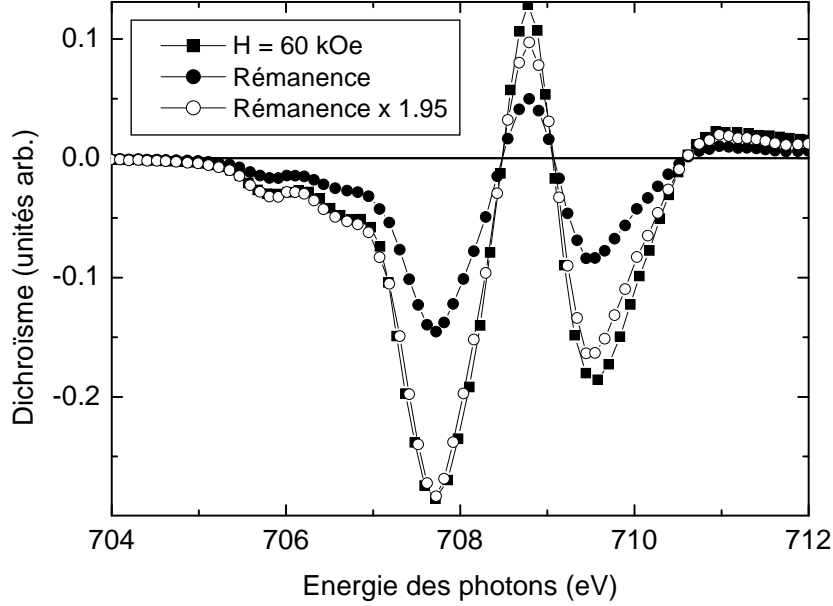


FIG. 7.15 – Comparaison des spectres XMCD obtenus à rémanence dans la chambre de photoémission résolue en spin (●) et sous 60 kOe dans la chambre XMCD (■). Les deux spectres ont la même forme, mais l'amplitude du second est environ deux fois celle du premier

type i s'écrivent, en fonction de I_{\uparrow} et I_{\downarrow} , intensités émises par l'échantillon par unité de surface :

$$I_{+}^i \propto \cos^2\left(\frac{\theta_i}{2}\right) I_{\uparrow} + \sin^2\left(\frac{\theta_i}{2}\right) I_{\downarrow} \quad (7.24)$$

$$I_{-}^i \propto \sin^2\left(\frac{\theta_i}{2}\right) I_{\uparrow} + \cos^2\left(\frac{\theta_i}{2}\right) I_{\downarrow} \quad (7.25)$$

En prenant en compte toutes les contributions et en réinjectant dans 7.20, il vient

$$\begin{aligned} P_m &= \frac{\sum_{i=1}^p x_i I_{+}^i - \sum_{i=1}^p x_i I_{-}^i}{\sum_{i=1}^p x_i I_{+}^i + \sum_{i=1}^p x_i I_{-}^i} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^p x_i I_{\uparrow} [\cos^2(\frac{\theta_i}{2}) - \sin^2(\frac{\theta_i}{2})] - \sum_{i=1}^p x_i I_{\downarrow} [\cos^2(\frac{\theta_i}{2}) - \sin^2(\frac{\theta_i}{2})]}{\sum_{i=1}^p x_i I_{\uparrow} [\cos^2(\frac{\theta_i}{2}) + \sin^2(\frac{\theta_i}{2})] + \sum_{i=1}^p x_i I_{\downarrow} [\cos^2(\frac{\theta_i}{2}) + \sin^2(\frac{\theta_i}{2})]} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^p x_i \cos \theta_i (I_{\uparrow} - I_{\downarrow})}{\sum_{i=1}^p x_i (I_{\uparrow} + I_{\downarrow})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^p x_i \cos \theta_i \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}} \\
&= \frac{M}{M_0} \frac{I_{\uparrow} - I_{\downarrow}}{I_{\uparrow} + I_{\downarrow}}
\end{aligned} \tag{7.26}$$

Afin de pouvoir comparer la valeur mesurée P_m avec les calculs de structures de bande, il faut donc, en plus de supposer que I_{\uparrow} et I_{\downarrow} sont directement proportionnels à $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ (voir page 166), multiplier la valeur brute par le rapport M_0/M . Nous pouvons évaluer celui-ci à l'aide de mesures XMCD, comme expliqué à la figure 7.15 : nous avons enregistré des spectres XMCD dans la chambre de photoémission, l'échantillon étant dans son état rémanent après application de l'impulsion de champ. La comparaison de l'intensité des spectres conduit à $M/M(60 \text{ kOe}) \simeq 0.5$. Ceci nous conduit à une polarisation en spin corrigée de $P_P \simeq -40\%$.

Toutefois, cette correction n'est pas exacte : l'absence de saturation des films de Fe₃O₄, due à la présence de parois d'antiphase (voir chapitre 3) fait que $M(60 \text{ kOe})$ est inférieure à la saturation théorique M_0 , obtenue en divisant le moment magnétique d'une cellule unité par le volume de celle-ci ; la correction est donc sous-estimée. Les règles de somme permettent théoriquement de remonter à l'aimantation absolue [284], mais la présence de corrélations électroniques -très importantes dans Fe₃O₄- rend leur validité incertaine, et nous considérerons la valeur de $2.5 \mu_B/\text{Fe}_3\text{O}_4$ obtenue pour $M(60 \text{ kOe})$ (contre 4.1 pour M_0 dans le Fe₃O₄ massif) avec prudence. Ceci semble toutefois indiquer qu'il faut appliquer un facteur correctif de 3 et non de 2 pour comparer la mesure de la figure 7.13 avec les calculs de structure de bande. La basse résolution de la mesure (0.7 eV) pourrait de plus encore affaiblir la polarisation apparente, étant donné que la bande interdite de spin est de l'ordre de 0.5 eV d'après certains calculs de structure de bande [11].

7.2.2.3 Autres effets influençant la polarisation mesurée

La présence d'états de la barrière de γ-Al₂O₃ ou de la couche de pollution adsorbée en surface pourrait modifier la somme¹⁷ au dénominateur dans 7.20, et donc la valeur de polarisation en spin mesurée. Afin de tenter d'estimer cet effet, nous avons mesuré un spectre de photoémission *non résolu en spin*, reproduit à la figure 7.16 en utilisant la même énergie incidente des photons (600 eV). Le pic aux environs de 6 eV et l'épaule à 10 eV rappellent la bande de valence de l'alumine [285] et le spectre diffère sensiblement de celui obtenu pour Fe₃O₄ [286]. Par ailleurs, nous savons grâce à des mesures

^{17.} *a priori*, la différence ne doit pas être affectée, ni la couche de pollution ni la barrière d'alumine n'étant magnétique.

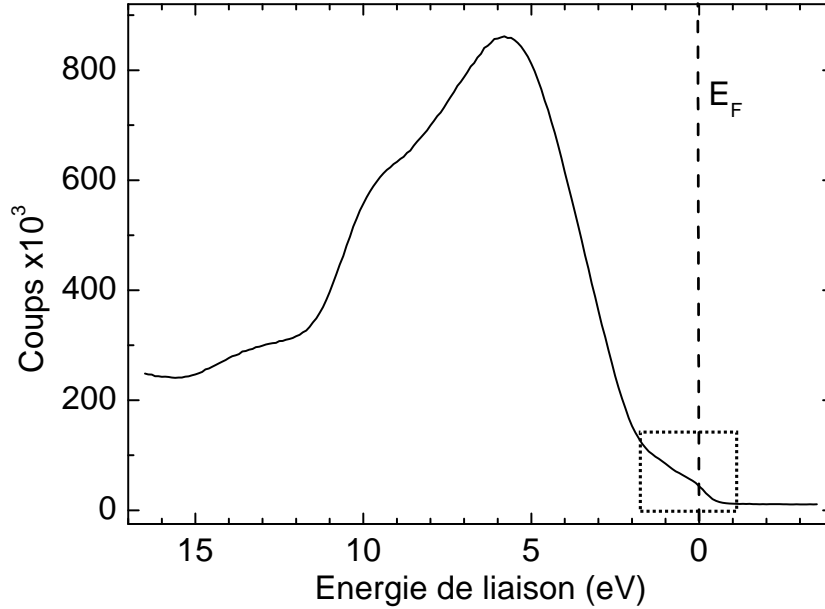


FIG. 7.16 – Photoémission *non résolue en spin* de la bande de valence d’une bicouche $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenue à une énergie incidente de 600 eV. Les deux pics principaux correspondent à la bande de valence de l’alumine. Le cadre en pointillés indique l’intervalle sur lequel a été réalisé la mesure résolue en spin.

de pertes d’énergie d’électrons en réflexion effectuées au laboratoire que le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposé sur Fe_3O_4 possède une bande interdite d’environ 7 eV. Les états observés au niveau de Fermi correspondent donc au film de Fe_3O_4 recouvert de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et éventuellement à la couche de pollution adsorbée (mais cet effet n’est pas quantifiable...). En tout état de cause, la valeur absolue de 40 % obtenue pour la polarisation en spin peut être considérée comme une borne inférieure, et nous mesurons bien une polarisation en spin *négative* à l’interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.3 Jonctions tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$

7.3.1 Caractérisation des jonctions tunnel

Les tricouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ décrites au chapitre précédent ont été lithographiées à l’aide du processus développé à l’UMR CNRS/Thalès (travail réalisé en collaboration avec Richard Mattana et Pierre Seneor), qui permet la fabrication de 144 jonctions tunnel par motif (voir A.6.3 page 233 et la thèse de Martin Bowen [287] pour plus de détails). Au cours de la microfabri-

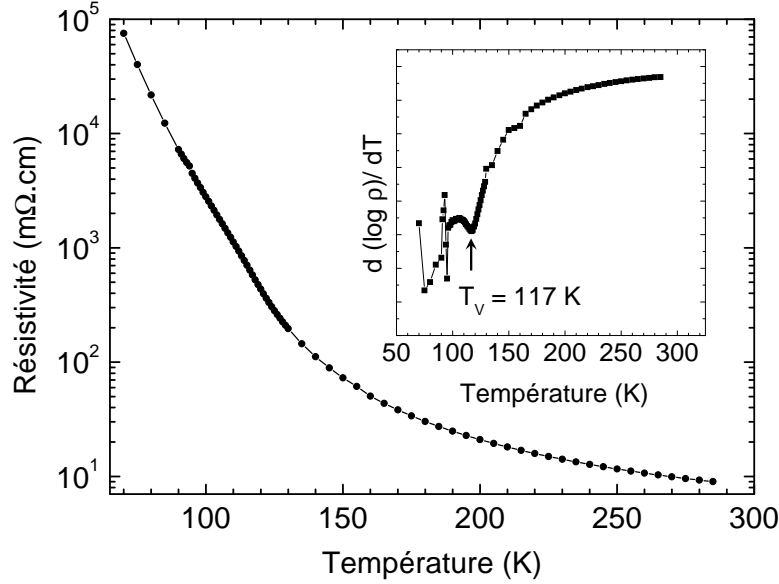


FIG. 7.17 – Résistivité d'une électrode de Fe_3O_4 faisant partie d'une jonction $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ *in situ* en fonction de la température (dérivée logarithmique en insert). La détermination de la température de Verwey permet de vérifier l'état du film de Fe_3O_4 à l'issue du processus de lithographie optique. La transition de Verwey est présente pour ce barreau mais elle est atténuée, et sa température de transition est légèrement abaissée par rapport aux valeurs de T_V obtenues pour des films non recouverts de Fe_3O_4 de même épaisseur.

cation, l'échantillon est soumis à de nombreux traitements : il est enduit de résine photosensible, plongé dans différents solvants (acétone et iso-propanol essentiellement, mais aussi chlorobenzène et trichloréthylène) et soumis à des étapes de gravure ionique; une détérioration de l'échantillon n'est donc pas à exclure, en particulier puisque celui-ci comporte des couches d'oxyde [287].

Nous disposons dans notre cas particulier d'un moyen de vérifier l'état de l'électrode de Fe_3O_4 à l'issue du processus de lithographie, en mesurant la résistivité du barreau de Fe_3O_4 en fonction de la température. L'étude de cette courbe $\rho(T)$ permet en effet de remonter -si celle-ci est définie- à la température de Verwey; la figure 7.17 montre un exemple d'échantillon pour lequel une transition de Verwey peut être observée. L'amplitude de la transition est faible, mais T_V est proche de celle des films de Fe_3O_4 non recouverts de même épaisseur (voir tableau 4.2 page 105). Dans de nombreux cas, la transition est déplacée vers les basses températures ($T_V < 100$ K). Ceci, ajouté aux incidents pouvant survenir pendant la microfabrication (mauvaise ouverture de résine par RIE), au montage de l'échantillon sur le PPMS du laboratoire (risque de claquage de la barrière tunnel) et à la possible présence de *pinholes*

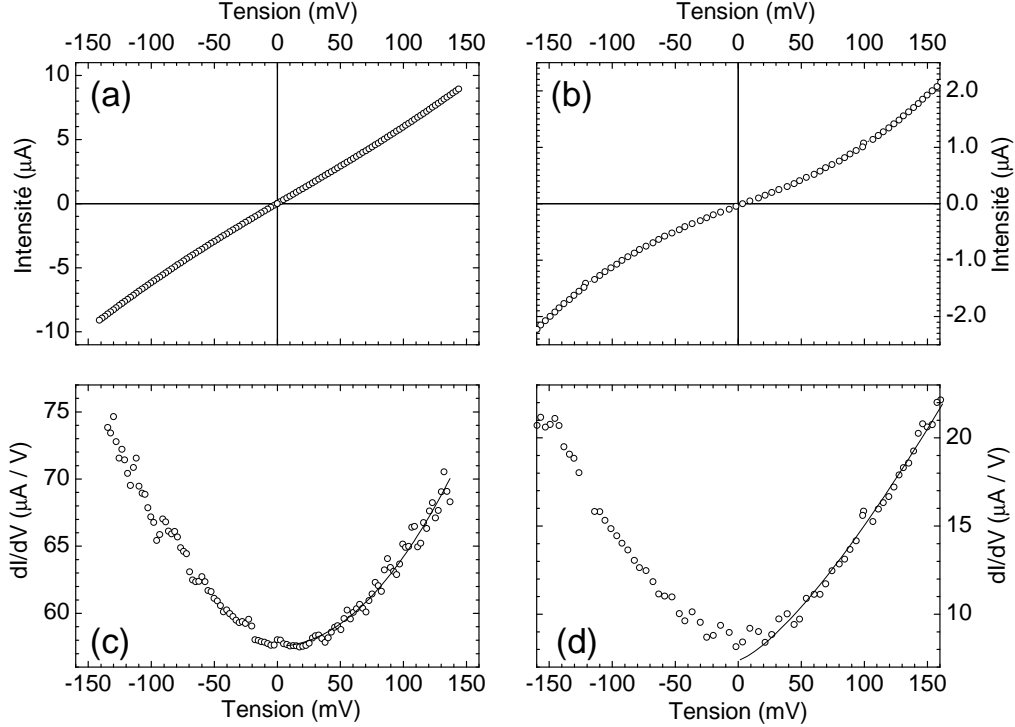


FIG. 7.18 – Courbes $I(V)$ et $G(V)$ obtenues sur deux jonctions tunnel magnétiques. (a) et (c) : Fe_3O_4 (15 nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm) / Co *ex situ* (15 nm), jonction de $96 \mu\text{m}^2$ mesurée à 250 K. L'ajustement de la courbe $G(V)$ (trait plein) correspond à l'effet tunnel direct ($G_{\text{dir}}(V) = G_0 + G_1V + G_2V^2$). (b) et (d) : Fe_3O_4 (25 nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm) / Co *in situ* (15 nm), jonction de $24 \mu\text{m}^2$ mesurée à 200 K. L'ajustement de la courbe $G(V)$ (trait plein) correspond à l'effet tunnel résonnant ($G_{\text{res}}(V) = G_0 + G_1V^{4/3}$)

dans la barrière explique que les signatures du transport tunnel n'ont pu être observées que sur un nombre restreint de jonctions. Ce travail revêt donc un caractère exploratoire, et nous ne présenterons dans la suite que les résultats obtenus sur deux jonctions tunnel, sur deux échantillons différents : Fe_3O_4 (15 nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm) / Co *ex situ* (15 nm) et Fe_3O_4 (25 nm) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3 nm) / Co *in situ* (15 nm).

Les caractéristiques $I(V)$ et $G(V)$ de deux jonctions tunnel sont données à la figure 7.18. Les conductances différentielles $G(V)$ ne sont en fait reproduites ni par un modèle d'effet tunnel direct ($G(V) = G_0 + G_1V + G_2V^2$) ni en faisant appel à l'effet tunnel résonnant ($G(V) = G_0 + G_1V^{4/3}$), les résultats expérimentaux étant une superposition des deux modèles. Toutefois, on observe, pour ces deux épaisseurs, une modification de l'importance relative des deux contributions : un ajustement de la forme $G(V) = G_0 + G_1V^\alpha$ conduit à des exposants 1.8 et 1.6 pour les barrières de 2 et 3 nm, respectivement.

L'effet tunnel direct est donc le mécanisme le plus important pour la barrière la plus fine, tandis que l'effet tunnel résonant est dominant dans le cas de la barrière de 3 nm. Ces conclusions sont cohérentes avec l'atténuation progressive des clichés RHEED lorsque l'épaisseur d'alumine déposée augmente, qui indique elle aussi une augmentation du nombre de défauts.

7.3.2 Magnétorésistance

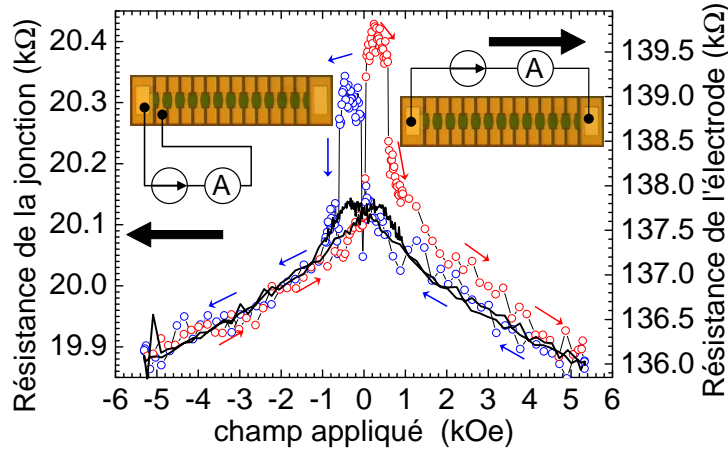


FIG. 7.19 – Magnétorésistance à température ambiante d'une jonction tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm)/Co *ex situ* de $4\sqrt{2} \times 12\sqrt{2} \mu\text{m}^2$ mesurée en configuration deux pointes (—○— et —○—, échelle de gauche) et du barreau de Fe_3O_4 servant d'amenée de courant (trait plein, échelle de droite, qui correspond à la même variation relative que celle de gauche). Les sauts de résistance observés pour la jonction ne correspondent pas au comportement typique de Fe_3O_4 , dont la courbe en noir donne un exemple.

Comme l'indique la figure 7.17, la résistivité du barreau de Fe_3O_4 qui sert d'amenée de courant est importante, et sa résistance peut être du même ordre que celle de la jonction, voire supérieure. Il est alors important d'effectuer des mesures en configuration "quatre pointes" pour s'affranchir de la résistance d'électrode, mais aussi "deux pointes" afin de minimiser les effets géométriques d'amplification de la TMR [94]. La figure 7.19 reproduit une telle mesure de magnétorésistance, ainsi que la magnétorésistance de l'électrode de Fe_3O_4 . Les sauts de résistance ne correspondent pas au comportement intrinsèque du Fe_3O_4 et peuvent être attribués à la seule jonction tunnel. Nous avons évalué la résistance de la jonction seule en effectuant des mesures deux pointes en prenant le contact sur l'électrode inférieure à l'une et l'autre extrémité du barreau, afin d'obtenir la résistance de l'électrode de Fe_3O_4 . On obtient alors les courbes donnant la résistance de la jonction seule en fonction

du champ appliqué, qui permettent de tracer une courbe $\text{TMR}(T)$ reproduite à la figure 7.20. On observe que la valeur de la TMR ($\simeq 3\%$) est pratiquement indépendante de la température, ce qui est attendu puisque les température de Curie des deux matériaux constituant les électrodes sont très supérieures à 300 K.

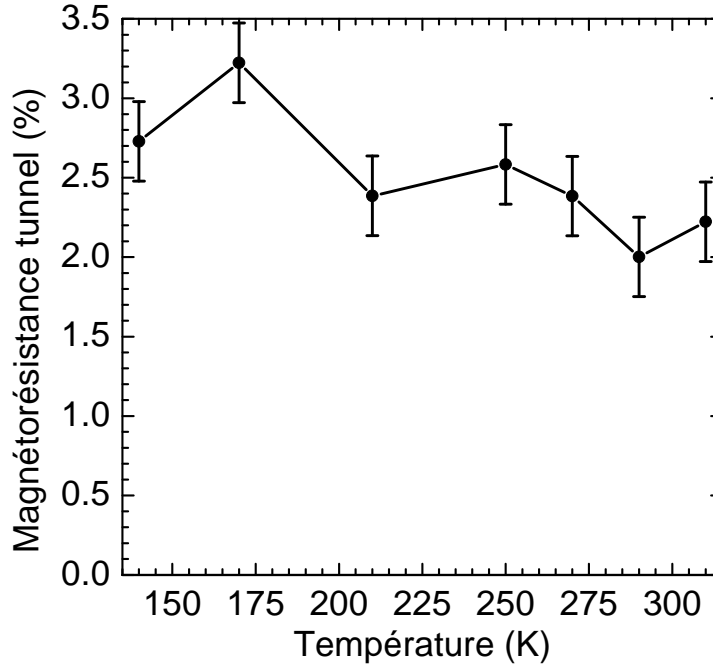


FIG. 7.20 – Variation de la magnétorésistance tunnel d’une jonction $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 nm)/Co *ex situ* de $4\sqrt{2} \times 12\sqrt{2} \mu\text{m}^2$ mesurée en configuration deux points en fonction de la température. Le pourcentage de TMR est obtenu en soustrayant la résistance à champ nul de l’électrode à la résistance totale.

Les mesures de magnétorésistance obtenues pour une barrière de 3 nm d’épaisseur (et pour une électrode de cobalt déposée *in situ*) sont résumées à la figure 7.21. L’amplitude de la TMR est plus faible, mais celle-ci est toujours positive. On observe par ailleurs un effet de magnétorésistance à fort champ, inattendu pour cette mesure réalisée en configuration quatre points.

7.3.3 Discussion

7.3.3.1 Amplitude de la TMR

Quelle que soit la nature de l’électrode de cobalt (polycristalline ou épitaxiée), la valeur absolue de la TMR mesurée à température ambiante correspond à une polarisation en spin à l’interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bien plus faible

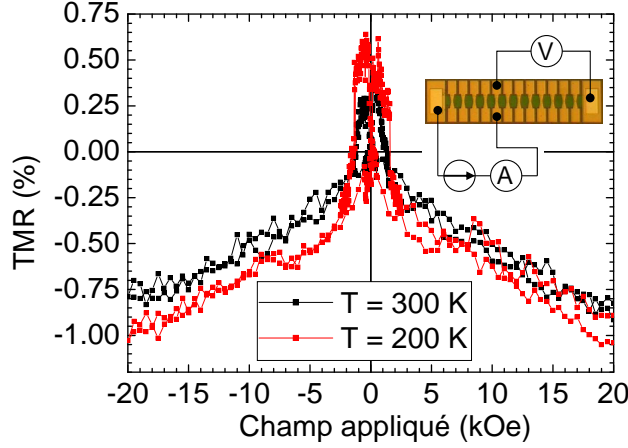


FIG. 7.21 – Magnétorésistance d'une jonction tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ *in situ* de $6\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \mu\text{m}^2$ mesurée en configuration quatre pointes. La TMR est normalisée par rapport à la résistance à champ nul. La magnétorésistance négative à fort champ rappelle celle des films de Fe_3O_4 non recouverts, mais est ici due au désordre à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

que celle mesurée en photoémission: la formule de Jullière (eq. 7.18) conduit à une polarisation de +4 %. Les mesures à 300 et 200 K donnent des TMR comparables, ce qui indique que les températures de Curie des deux électrodes sont, comme attendu¹⁸, très supérieures à la température ambiante. Le mécanisme d'atténuation de la TMR est donc différent de celui observé pour l'interface $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ [288], pour laquelle la polarisation est nulle alors que la température de Curie de l'électrode de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ est de 350 K.

Par ailleurs, le comportement à haut champ des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ rappelle celui des films de Fe_3O_4 , *même lorsque la mesure est effectuée en configuration quatre pointes* (voir figure 7.21). Cette magnétorésistance à haut champ ne peut être due au Fe_3O_4 situé immédiatement en dessous de la barrière tunnel: la résistance du pilier de Fe_3O_4 est de l'ordre de 0.01Ω , 5 ordres de grandeur en deçà de la résistance mesurée pour la jonction. Nous pensons que cet effet est causé par le désordre magnétique provoqué par les parois d'antiphase, tant au sein du film de Fe_3O_4 *qu'à l'interface* $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, comme illustré schématiquement à la figure 7.22. Nous avons vu au chapitre 3 que l'existence d'un couplage antiferromagnétique à certaines parois d'antiphase expliquait l'absence de saturation de l'aimantation des films de Fe_3O_4 et, dans une certaine mesure, leur magnétorésistance à fort champ, les courbes expérimentales $M(H)$ et $R(H)$ étant

18. pour les matériaux massifs, T_C vaut 860 K pour Fe_3O_4 et 1400 K pour Co

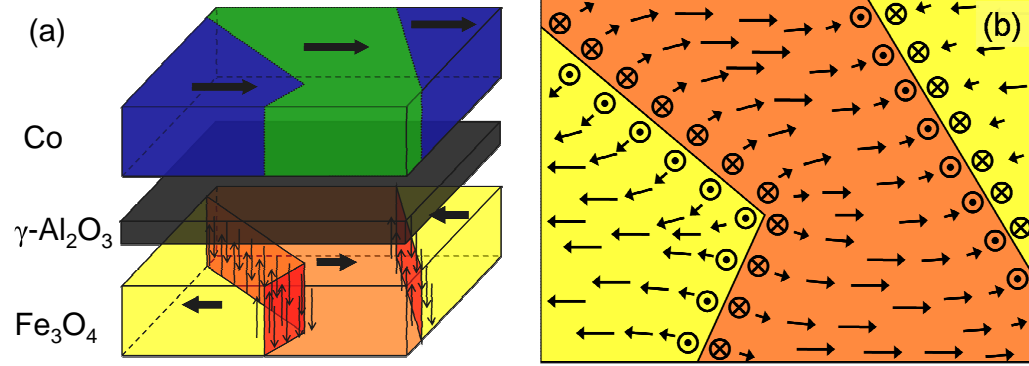


FIG. 7.22 – Désordre magnétique, parois d'antiphase et TMR. (a) vue schématique d'une jonction tunnel magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Co}$ (les différentes couches sont séparées pour plus de lisibilité), l'électrode de Fe_3O_4 comportant deux parois d'antiphase et des domaines orientés parallèlement et antiparallèlement au champ extérieur (non représenté ici). En supposant un transport uniquement perpendiculaire à la barrière, et sans tenir compte du profil d'aimantation créé par les APB, on peut considérer qu'une partie de l'électrode de cobalt (en vert) est en configuration parallèle avec le Fe_3O_4 , tandis que l'autre (en bleu) est en configuration antiparallèle. (b) projection de l'aimantation de la couche de Fe_3O_4 dans le plan du film. La présence de parois d'antiphase entraîne d'importantes modulations de l'aimantation

reproduites à l'aide d'un modèle de chaîne linéaire. La largeur de la paroi magnétique centrée autour du défaut structural qu'est une paroi d'antiphase est très importante à champ faible (elle évolue comme $1/H$), et la projection de l'aimantation du Fe_3O_4 dans le plan du film (qui est la composante qui intervient dans la TMR) de Fe_3O_4 présente l'aspect schématisé à la figure 7.22 (b). Nous avons également vu au chapitre 3 que la taille des domaines d'antiphase est faible, de l'ordre de la dizaine de nm selon la méthode de mesure que nous avons utilisée, en tout cas très inférieure à la taille caractéristique des jonctions, qui est de l'ordre du μm voire de la dizaine de μm .

Il est donc délicat de définir la résistance R_P servant à normaliser la TMR : la configuration parallèle n'est en toute rigueur jamais atteinte, et prendre pour R_P la valeur au champ maximum conduit à des pourcentages qui dépendent du champ que le dispositif expérimental permet d'appliquer. Nous avons choisi de normaliser la résistance par rapport à $R(0)$, seule mesure aisément comparable d'un dispositif à l'autre. Plus généralement, le retournement de la couche de cobalt correspond au passage d'une configuration magnétique "parallèle" à "antiparallèle" toutes deux mal définies, et donc à un effet de TMR très inférieur à ce qu'il serait pour un film de Fe_3O_4 monodomaine à l'échelle de la jonction. L'importance de la magnéto-résistance à fort champ, due à la disparition progressive du désordre magnétique à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suggère que la TMR est notablement

atténuée par la présence d'APB : les courbes $M(H)$ mesurées au VSM, qui à fort champ sont une mesure de la désorientation moyenne entre l'aimantation et le champ appliqué montrent une variation d'environ 10 %, qui s'accompagne d'une magnétorésistance tunnel de plusieurs %.

D'autre part, une partie de la conductance de nos jonctions est due à l'effet tunnel résonnant (voir figure 7.18). Dans le cas de jonctions $\text{MnAs}/\text{GaAs}/\text{MnAs}$ [289], la présence d'une bande d'impuretés réduit très fortement la TMR (qui est de l'ordre du %), alors que la polarisation en spin à l'interface GaAs/MnAs est de 60 %. Le même effet existe très probablement dans notre cas, mais les courbes $\text{TMR}(V)$ obtenues n'ont pas pu être exploitées pour le moment, du fait du niveau de bruit. Le nombre d'inconnues à considérer dans les ajustements rend l'interprétation plus délicate dans le cas du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que pour GaAs : les années de recherche sur les semi-conducteurs III-V font que les énergies des différents états créés par les défauts dans GaAs sont connues, ce qui n'est pas le cas pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. D'autres phénomènes ne sont par ailleurs pas à exclure, des simulations prédisant une diminution de la polarisation en spin de Fe_3O_4 à l'interface avec une barrière tunnel du fait de la rupture de la périodicité magnétique [106].

7.3.3.2 Signe de l'effet observé

Le signe de la TMR est inattendu : nous avons mesuré, par photoémission résolue en spin une polarisation *négative* à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et, compte tenu des nombreuses études [270, 279, 290] qui concluent à une polarisation effective du cobalt *positive* à l'interface avec l' AlO_x amorphe, on s'attend à observer une TMR *négative* pour nos jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$. Il est à noter que ce problème de signe est présent que le cobalt soit polycristallin ou épitaxié, et qu'il a été signalé pour toutes les mesures rapportées dans la littérature au sujet de jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AlO}_x/\text{M}$ où $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ou CoFe et où l' AlO_x est amorphe [276–278, 291, 292], et seulement celles-ci : les TMR observées pour des jonctions $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [109], $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [250] et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{CoFe}$ [293] sont toutes négatives, comme attendu.

Interpréter ce problème de signe se révèle délicat, étant donné l'absence de calculs analogues à ceux publiés sur le système $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ [198, 200]. Quelques travaux ont été rapportés sur des jonctions $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ [199, 294], qui montrent l'extrême sensibilité de la polarisation du cobalt (et même de son signe) à la nature des liaisons chimiques à l'interface $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilisé comme barrière étant très différent, du point de vue de l'activité de surface [226], il semble délicat d'étendre les résultats obtenus pour l'interface $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à notre cas. Nous nous limiterons donc à signaler

quelques éléments pouvant potentiellement expliquer le signe de la TMR observée sur nos jonctions :

- **symétrie des fonctions d’onde.** Les porteurs présents au niveau de Fermi du cobalt se répartissent entre une bande s (polarisée positivement) et une bande d (polarisée négativement); le signe de la polarisation tunnel à l’interface Co/AlO_x ($P_T = +53\%$) provient du fait que ce type de barrière favorise les états s [13]. Cependant, le transport dans le Fe_3O_4 est assuré uniquement par des électrons d . Dans ce cas, on s’attend donc à une TMR positive puisque les électrons d du cobalt sont polarisés négativement. Cette inversion de signe de la polarisation du cobalt ne s’observe cependant pas pour les jonctions $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3/\text{AlO}_x$ (amorphe)/Co, où la situation est pourtant analogue (transport par électrons d dans $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, avec une polarisation positive
- **nature des porteurs dans Fe_3O_4 .** Dans notre premier point, nous avons parlé d’électrons d par abus de langage : un consensus s’est dégagé autour du caractère *polaronique* du transport dans Fe_3O_4 . Le processus de passage par effet tunnel d’un électron dans la couche de cobalt, où les porteurs sont des électrons, doit s’accompagner de l’émission d’un phonon. L’effet de ce processus quant à la conservation du spin n’est pas simple à prédire.
- **états d’interface résonnants.** Ce phénomène a été décrit par toutes les simulations de jonctions tunnel magnétiques épitaxiées faisant intervenir des métaux de transition. Le caractère cristallin du système oblige dans ce cas à détailler la probabilité de transmission tunnel en fonction du vecteur d’onde de l’électron incident (plus précisément sa composante $\vec{k}_{//}$ contenue dans le plan de la jonction). Il apparaît alors, pour les électrons minoritaires, des pics très marqués de conductance pour certains $\vec{k}_{//}$ [295]. Ces états résonnants jouent un grand rôle dans le transport tunnel, pouvant même conduire à un changement de signe de la TMR en fonction de la tension [296], mais sont ignorés par la photoémission résolue en spin.
- **défauts dans la barrière :** comme nous l’avons vu en 7.3.1, le transport est dans notre cas en partie dû à l’effet tunnel résonnant. Il a pu être montré théoriquement et expérimentalement [289, 297] que la présence d’états dans la bande interdite de la barrière tunnel pouvait conduire à une inversion du signe de la TMR. Dans notre cas, ces états peuvent avoir deux origines: les parois d’antiphase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [238] (qui, d’après certaines images de microscopie électronique en transmission sont dans la continuité de celles de Fe_3O_4) et l’imparfaite cristal-

linité de la barrière, cet effet étant d'autant plus net que la barrière est épaisse.

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par deux méthodes indépendantes. Une mesure directe a été obtenue par photoémission résolue en spin. Nous mesurons une valeur brute de -20% , conduisant à une polarisation -40% une fois corrigée du rapport M_R/M_S . Du fait de certaines contraintes expérimentales, cette polarisation de -40% est de plus une borne inférieure. Les mesures de magnétotransport sur des jonctions tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ montrent d'autre part des TMR positives à température ambiante, et peu dépendantes de la température. L'amplitude relativement faible de la TMR peut s'expliquer par le désordre magnétique à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ induit par les parois d'antiphase, et l'importance de l'effet tunnel résonnant dans la conductance des jonctions. L'origine du signe de la TMR reste à déterminer, même si l'on peut supposer que la symétrie des fonctions d'onde, la nature des porteurs dans Fe_3O_4 , la présence d'état d'interface ou l'effet tunnel résonnant lié aux défauts de la barrière pourraient jouer un rôle.

Conclusions et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a comporté deux grandes parties: la première concerne l'étude des films de Fe_3O_4 déposés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par épitaxie par jets moléculaires et de leur propriétés physiques; la seconde porte sur l'élaboration de bicouches $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'étude de la polarisation en spin à l'interface entre les deux matériaux. Nous reprenons ici brièvement les principales conclusions et tentons de dégager les perspectives ouvertes par ce travail.

Conclusions

Nous avons montré au chapitre 2 qu'il est possible d'épitaxier des films de Fe_3O_4 sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, malgré le fort désaccord paramétrique entre les deux matériaux (8% entre les sous-réseaux d'oxygène). La croissance est bidimensionnelle, et les films sont stœchiométriques. Les propriétés magnétiques générales des films (rémanence, coercivité) à température ambiante deviennent indépendantes de l'épaisseur déposée e lorsque celle-ci est supérieure à 25 nm; si $e \leq 25$ nm, rémanence et coercivité diminuent avec l'épaisseur, la réponse magnétique des films les plus minces rappelant le paramagnétisme. Toutefois nous avons vu au chapitre 3 que quelle que soit leur épaisseur, les films montrent une absence de saturation. Ce phénomène a pu être attribué il y a une dizaine d'années à la présence de parois d'antiphase dans les films de Fe_3O_4 , un couplage antiferromagnétique étant présent de part et d'autre d'une partie des parois. Nous avons pu reproduire l'allure des courbes $M(H)$ à l'aide d'un modèle considérant deux chaînes linéaires semi-infinies couplées antiferromagnétiquement. L'application du même modèle au magnéto-transport est moins satisfaisante, même s'il semble clair que la magnéto-résistance intrinsèque des films de Fe_3O_4 est due aux parois d'antiphase. Nous avons également utilisé une méthode faisant appel à la géométrie fractale pour mesurer la taille des domaines d'antiphase, afin de tenter de corréler la densité de parois d'antiphase et les paramètres des ajustements reproduisant les courbes $M(H)$. La dépendance de ces derniers en fonction de l'épaisseur des films est

plus faible qu'attendue ce qui pourrait indiquer une limite de l'application de notre modèle de chaîne semi-infinie à des domaines dont les tailles, certes dispersées, sont toujours nanométriques.

Nous avons par ailleurs entrepris l'étude systématique de la transition de Verwey des films de Fe_3O_4 fabriqué au laboratoire. En plus de la variation brutale (mais non discontinue comme pour le Fe_3O_4 massif) de la résistivité, la transition s'accompagne de variations de la susceptibilité χ , de l'aimantation Field-Cooled M_{FC} et Zero Field-Cooled M_{ZFC} ainsi que d'une forte augmentation de la coercivité lorsque l'on refroidit l'échantillon en dessous de sa température de transition T_V . Contrairement à d'autres groupes, nous n'avons pas observé de diminution progressive de T_V avec l'épaisseur des films, mais plutôt une quasi indépendance pour $e > 20$ nm (T_V vaut alors environ 120 K, soit pratiquement la valeur observée pour le Fe_3O_4 massif), une disparition pour les films les plus minces ($e < 10$ nm) et la présence de certains des signes de la transition pour les épaisseurs intermédiaires. La température de transition est également abaissée pour les échantillons de moins bonne qualité cristalline. Par ailleurs, nous avons observé d'importantes irréversibilités qui se manifestent par une grande différence des courbes $M_{\text{FC}}(T)$ et $M_{\text{ZFC}}(T)$. L'existence de la transition de Verwey entraîne l'absence d'irréversibilités pour $T > T_V$ pour les films les plus épais, mais les deux grandeurs diffèrent jusqu'à la température ambiante pour les films les plus fins. Nous avons de plus observé un léger vieillissement magnétique, qui nous permet d'attribuer les irréversibilités à un phénomène de dynamique lente de l'aimantation rappelant les verres de spin. De façon surprenante, ce comportement peut être modélisé par un ensemble de particules magnétique dont le volume (correspondant à quelques milliers d'atomes de fer) est très inférieur à celui des domaines d'antiphase, quelle que soit l'épaisseur du film.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'étude de la polarisation en spin à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nous sommes parvenus à faire croître une couche d'alumine en maintenant la stoechiométrie du film de Fe_3O_4 sur laquelle s'effectue le dépôt de la barrière tunnel. L'alumine est épitaxiée comme le montre les caractérisations structurales effectuées, même si la qualité cristalline se dégrade rapidement quand on augmente l'épaisseur d'alumine déposée. L' Al_2O_3 adopte une structure spinelle (la même que celle du Fe_3O_4), c'est à dire la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les films ultramincés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1.5 \leq e \leq 3$ nm) sont isolants et permettent un découplage magnétique des deux électrodes situées de part et d'autre, pourvu que leur coercivité soient assez différentes. il est possible de déposer une seconde électrode de Fe_3O_4 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en maintenant l'interface $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ stoechiométrique, mais nous n'avons pas réussi à modifier la coercivité du Fe_3O_4 et n'avons donc pas poussé plus avant l'étude des jonctions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Nous avons par contre

pu déposer une contre électrode de cobalt épitaxié sur γ - Al_2O_3 .

Nous avons enfin étudié la polarisation en spin de l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ - Al_2O_3 sous deux angles distincts. La mesure directe par photoémission résolue en spin sur une bicouche Fe_3O_4 (25 nm)/ γ - Al_2O_3 (2 nm) conduit à une valeur brute de \sim 20 % pour la polarisation en spin du Fe_3O_4 , et de \sim 40 % si l'on tient compte de la rémanence partielle de l'échantillon. L'amplitude de la polarisation est plus faible que celle prédite par les calculs de structure de bande, mais les contraintes expérimentales ne nous permettent que de mesurer une borne inférieure de la polarisation. En tout état de cause, le signe observé est bien celui qui est attendu d'après les simulations. Nous avons d'autre part mesuré des magnétorésistance tunnel à température ambiante, jusqu'à +3%. L'amplitude de l'effet est là aussi plus faible que ce qui est attendu pour un matériau demi-métallique, mais nous pensons que la TMR est fortement atténuée du fait du désordre magnétique à l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ - Al_2O_3 engendré par les parois d'antiphase, ainsi que par la conduction par effet tunnel résonnant *via* les défauts de la barrière. Le signe de la TMR demeure inexpiqué, et nous ne pouvons, en l'absence de calculs *ab initio* sur notre système, que suggérer des interprétations faisant appel à l'asymétrie des fonctions d'onde électronique, la nature polaronique des porteurs dans Fe_3O_4 , la présence d'états d'interface résonnants, et l'effet tunnel résonnant.

Perspectives

La croissance des films de Fe_3O_4 est aujourd'hui bien maîtrisée au laboratoire, même si les films contiennent un trop grand nombre de parois d'antiphase qui se révèle gênant pour certaines études. Au vu des résultats présentés dans cette thèse, il semble peu probable que l'utilisation de recuits ne permettra pas d'augmenter suffisamment la taille des domaines: au delà des difficultés pratiques spécifiques aux oxydes (contrôle précis de la pression partielle en oxygène) le comportement en racine du temps de ce type de processus ne peut conduire qu'à un grossissement d'un facteur deux ou trois en un temps raisonnable. Or il faudrait gagner un facteur 100 au moins pour obtenir une taille de domaine comparable à la dimension caractéristique d'une jonction tunnel... Un changement plus profond de notre méthode de croissance semble donc requis, en utilisant une couche tampon appropriée. Il pourrait alors être intéressant d'utiliser une couche conductrice, ce qui résoudrait les problèmes de trop grande résistance de Fe_3O_4 dans les mesures de transport tunnel.

Cette thèse a par ailleurs permis une étude relativement exhaustive de la transition de Verwey dans les films élaborés au laboratoire, mais est très

loin d'avoir clos le sujet. On pourrait par exemple imaginer entreprendre des mesures d'effet Hall afin d'obtenir des informations sur la nature des porteur dans les films de Fe_3O_4 . Par ailleurs, les progrès réalisés récemment en microscopie électronique permettent d'envisager d'observer l'éventuel ordre de charge lié à la transition de Verwey.

La croissance de couches cristallines de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un résultat en soi, qui ouvre des perspectives qui n'ont pu être explorées au cours de cette thèse faute de temps. La plus directe pourrait être de fournir des échantillons de référence pour l'étude (par microscopie à effet tunnel par exemple) d'un matériau très mal connu mais possédant un fort intérêt technologique, pour la catalyse notamment. Dans ce cadre, le Fe_3O_4 ne serait qu'une couche tampon permettant une croissance optimale de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Plus généralement il pourrait être intéressant de déposer des couches de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur d'autres substrats que Fe_3O_4 , semi conducteurs notamment ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un matériau à haute constante diélectrique).

Enfin, l'étude des jonctions tunnel est restée exploratoire au cours de cette thèse, et un important travail d'optimisation reste à faire. Comme déjà évoqué, le plus urgent (mais pas le plus simple) nous semble être de réduire très significativement la densité de parois d'antiphase. L'utilisation d'une sous couche conductrice est également extrêmement souhaitable afin de simplifier l'interprétation des mesures de TMR. Enfin, la réalisation de jonction $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ apparaît possible depuis peu, une source d'évaporation de cobalt ayant été adjointe au bâti de MBE du laboratoire. En effet, celle ci ouvre de nouvelles possibilités pour modifier la coercivité des films de Fe_3O_4 par couplage d'échange, par exemple en élaborant des bicouches $\text{CoO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ou $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Annexe A

Techniques expérimentales

Cette thèse étant centrée sur un matériau particulier, j'ai été amené à utiliser un très grand nombre de techniques expérimentales, que ce chapitre a pour ambition de présenter succinctement et néanmoins clairement. L'approche retenue ici est thématique, le degré de détail par lequel est décrit chaque méthode de mesure étant déterminé par les besoins du manuscrit, et non par la part effective que celle-ci a occupé dans le travail expérimental quotidien qui est à la base de cette thèse.

A.1 Dépôts de couches minces

A.1.1 Epitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires (acronyme anglais MBE) a au départ été développée pour les dépôts de couches minces de semi-conducteurs il y a une trentaine d'années; une maîtrise quasi parfaite a d'ailleurs été acquise aujourd'hui dans l'élaboration de multicouches et super-réseaux de Si, Ge, composés III-V ou II-VI. L'épitaxie par jets moléculaires de métaux, et plus encore d'oxydes, n'a cependant pas atteint ce degré de contrôle.

La particularité de la MBE est de pratiquer l'élaboration de couches minces dans un excellent vide, la pression de base de l'enceinte étant de l'ordre de 10^{-10} mbar. L'utilisation de l'ultravide est requise pour deux raisons:

- Les techniques de caractérisation la plupart du temps associées à la MBE font intervenir la propagation de faisceaux d'électrons.
- ces méthodes sont sensibles seulement à la surface de l'échantillon observé, celle-ci doit donc rester propre le temps nécessaire à la mesure. Les dépôts doivent également se faire en évitant la présence de tout

contaminant.

Le premier point ne nécessite pas un vide trop sévère, une pression inférieure à 10^{-6} mbar étant suffisante. Le second est par contre plus exigeant: on estime qu'à 10^{-6} mbar, une couche de pollution se dépose en une seconde! La pression de base dans la chambre de dépôt et dans la chambre XPS doit donc être de l'ordre de 10^{-10} mbar, vide atteint grâce à l'utilisation de plusieurs types de pompes (turbomoléculaires, ioniques, à sublimation de titane) et à l'étuvage systématique de la chambre après chaque remise à l'air. Le libre parcours moyen ℓ d'un atome s'écrit à ces très faibles pressions:

$$\ell \simeq \frac{5 \cdot 10^{-5}}{P(\text{Torr})} \quad (\text{A.1})$$

La pression *pendant dépôt* dans une chambre MBE d'oxydes étant de l'ordre de 10^{-8} mbar, on voit que ℓ est de l'ordre de la centaine de mètres, soit bien plus que la taille de la chambre. On peut donc légitimement parler de *faisceaux* d'atomes où de molécules. La figure A.1 montre une représentation schématique de la chambre de croissance. L'échantillon est disposé sur un manipulateur, de façon à se trouver aligné avec les faisceaux d'oxygène et de métaux. Les faisceaux n'arrivant pas sous incidence normale, l'échantillon est mis en rotation pendant la phase d'élaboration, afin d'homogénéiser le dépôt.

La MBE d'oxydes s'est considérablement développée depuis une dizaine d'années. Ceci est d'abord lié à la commercialisation de sources d'oxydation fiables et efficaces; de nombreux éléments oxydants sont possibles, tels NO_2 [102] ou O_2 [103]. L'utilisation de sources plasma semble cependant se généraliser: celles-ci manifestent en effet un très fort pouvoir oxydant tout en autorisant une faible pression au cours du dépôt. Après avoir travaillé avec une source continue, notre laboratoire a acquis une source radiofréquence commercialisée par la société Addon. La décharge a lieu au sein d'une cavité en quartz, et le flux d'oxygène quitte la cavité par un trou d'effusion conique de $100\mu\text{m}$ de diamètre maximal (voir figure A.2). Les paramètres de contrôle pour l'expérimentateur sont la puissance fournie par l'alimentation rf (de 250 à 450 W) et la pression dans la cavité (de 0.1 à 0.5 Torr) qui est contrôlée par un baratron. Le taux de dissociation de la source est difficile à déterminer avec précision, mais l'on peut cependant en donner une bonne estimation à partir d'une analyse de gaz, en utilisant la loi des gaz parfaits¹. Dans les conditions de dépôt utilisés, 12% de l'oxygène est sous forme atomique, le reste sous forme moléculaire (O_2)

1. valide ici, puisque l'on considère un gaz extrêmement dilué

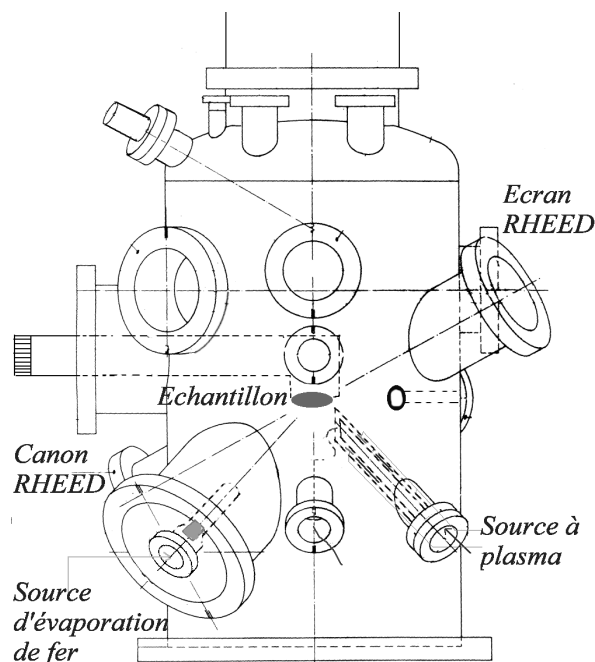


FIG. A.1 – Vue schématique du dispositif MBE du laboratoire

Les flux de métaux sont obtenus à l'aide de cellules de Knudsen, chargées de feuilles de métaux ultrapures. Ces cellules autorisent des vitesses de dépôt très faibles (jusqu'à 0.05 nm/min de métal) et des élaborations longues, du fait de leur grande stabilité. La vitesse de dépôt des métaux est mesurée à l'aide d'une balance à quartz, qui peut venir se positionner à l'emplacement occupé pendant dépôt par l'échantillon, les résultats étant cohérents avec ceux obtenus en réflectivité X *ex situ*. La vitesse de dépôt des couches d'oxydes est évaluée au double de celle mesurée pour le métal seul.

A.1.2 Pulvérisation cathodique

La préparation de jonctions tunnel magnétiques comprenant des phases de dépôt par pulvérisation cathodique (contre-électrode de cobalt et sa couche de protection d'or, Si_3N_4 pour isoler les électrodes², nous décrivons brièvement ici cette méthode de croissance.

Cette technique possède de nombreux avantages: possibilité de ne travailler que sous un vide secondaire (il existe cependant des dispositifs ultra-

2. dépôts réalisés à l'UMR CNRS/Thalès par Cyrille Deranlot et Annie Vaurès



FIG. A.2 – Source d'oxygène du laboratoire. A gauche: ensemble de la source. A droite, détail de la cavité radiofréquence en quartz, au sommet de laquelle on distingue le trou d'effusion.

vide), de fabriquer des multicouches contenant de nombreux matériaux grâce à une très large automatisation du dispositif, d'élaborer des couches à une grande vitesse de dépôt, ce qui donne des films minces très peu rugueux mais moins cristallins que leurs équivalents MBE. Par ailleurs, cette technique étant bien connue des industriels, le passage éventuel du laboratoire à la production en série est grandement facilité.

Les matériaux à déposer (cibles, généralement stœchiométriques mais pas toujours) sont disposés à différents endroits du bâti sous vide. La cible est portée à un potentiel négatif. On forme par ailleurs un plasma (le plus souvent d'argon) à l'intérieur du bâti. Les ions positifs sont donc accélérés vers la cible. Si leur énergie cinétique est suffisante (on définit ainsi un seuil de pulvérisation) on observe, entre autres phénomènes, l'éjection d'atomes de la cible, dont certains vont se déposer sur le substrat.

La pulvérisation cathodique permet de déposer un grand nombre de matériaux, à partir du moment où ceux-ci supportent un échauffement modéré (autour de 100 °C), dû à l'absorption d'une grande partie de l'énergie des ions incidents. Les paramètres déterminants pour l'obtention d'un composé et d'une vitesse de dépôt donnés sont la pression d'argon dans la chambre, la tension appliquée à la cible, et la distance entre la cible et le substrat. Un champ magnétique peut éventuellement être appliqué à certaines étapes du dépôt afin d'imposer l'orientation des phases magnétiques fabriquées. Les films obtenus sont généralement polycristallins, même si l'utilisation de substrats cristallins donne des échantillons texturés.

A.2 Diffraction *in situ*

A.2.1 RHEED

Le RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction) est la méthode de caractérisation structurale la plus souvent associée au dépôt de couches minces. Le principe est d'envoyer un faisceau d'électrons de haute énergie (30 keV pour le dispositif du laboratoire) sur l'échantillon en incidence rasante (4° dans notre cas), comme indiqué sur la figure A.3 (a), ce qui rend la méthode sensible à la surface de l'échantillon³.

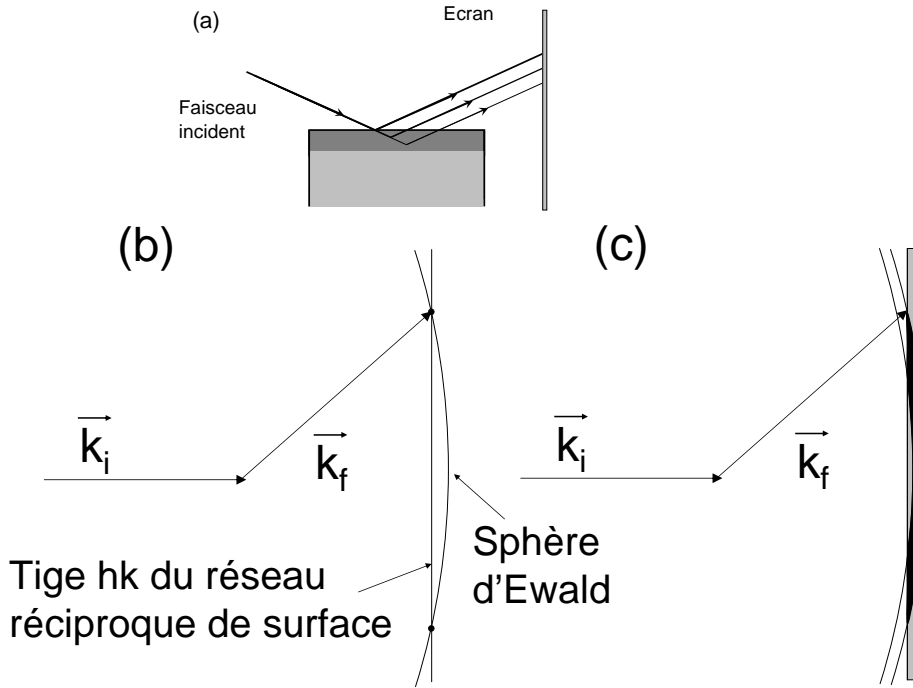


FIG. A.3 – (a) Géométrie d'un dispositif RHEED. (b) construction d'Ewald dans des conditions de diffractions idéales. (c) conditions réelles: les imperfections de la surface entraînent un élargissement de la tige (hk) du réseau réciproque, et la sphère d'Ewald possède une épaisseur du fait de la dispersion en énergie du faisceau incident.

Le cliché obtenu expérimentalement pour une surface lisse est constitué de tiges, ce qui peut paraître surprenant au premier abord. En effet, l'intersection du réseau réciproque correspondant à la surface (tiges infiniment fines) et de la sphère d'Ewald devrait donner un cliché composé de points

³. le libre parcours moyen inélastique d'électrons dont l'énergie cinétique est de l'ordre de 30 keV est de l'ordre de 0.5 nm dans les oxydes.

(figures A.3 (b) et A.4 (a)). Cependant, ceci constitue un cas idéal souvent inaccessible, l'expérience s'en écartant selon deux aspects:

- la surface étudiée n'est pas parfaite, en particulier dans le cas de couches minces. La présence d'îlots et de défauts cristallins a pour effet d'élargir les tiges du réseau réciproque de surface.
- Le faisceau d'électrons incidents n'est pas rigoureusement monocinétique, et plutôt qu'à une sphère, la construction d'Ewald fait appel à une pellicule sphérique, dont l'épaisseur est fixée par la dispersion ΔE des énergies incidentes.

Par ailleurs, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand aux énergies utilisées, à tel point que l'on peut l'assimiler localement à un plan. On obtient alors un cliché représenté schématiquement sur la figure A.3 (c). Le RHEED permet de plus de déterminer la morphologie de la surface, et donc le mode de croissance, bi- ou tridimensionnel (figures A.4 (b) et (c)) et également de mettre en évidence l'absence d'épitaxie (figure A.4 (d)). Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, l'intensité du faisceau spéculaire présente un caractère oscillant en fonction du temps de dépôt connues sous le nom d'oscillations RHEED [298]. Ces oscillations sont communément observées pendant la croissance de métaux et de semi-conducteurs, plus difficilement pour les oxydes, même si notre groupe a par exemple rapporté un tel phénomène pour la croissance de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sur saphir [114]. Les oscillations RHEED sont dues à un phénomène d'interférences, une couche partiellement complétée entraînant des interférences destructives dans le faisceau d'électrons diffracté. La période des oscillations donne ainsi le temps nécessaire au dépôt d'une monocouche.

Dans le cadre qui nous intéresse, les clichés RHEED permettent également de distinguer les trois structures possibles dans la famille des oxydes de fer: corindon ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), spinelle (Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sel gemme (FeO). les paramètres de maille *dans le plan* peuvent de plus être déterminés pourvu qu'une calibration sur le substrat ait été préalablement effectuée, l'écartement des tiges du réseau réciproque étant inversement proportionnelle à l'espacement des atomes dans l'espace réel. Cette détermination est *dynamique* et ne fournit donc pas *a priori* la même information que les mesures *ex-situ*, réalisées une fois le processus de croissance terminé. D'une façon plus concrète, le RHEED permet au besoin un ajustement en temps réel des paramètres de dépôts, puisque le vide de travail est compatible avec la réalisation de clichés *pendant* la croissance. La technique souffre cependant de deux limitations importantes: la longueur de cohérence des électrons n'est que de 10 nm, et l'obtention d'un bon cliché RHEED n'exclut pas la présence de fortes inhomogénéités à une échelle plus grande. De plus la technique ne possède aucune

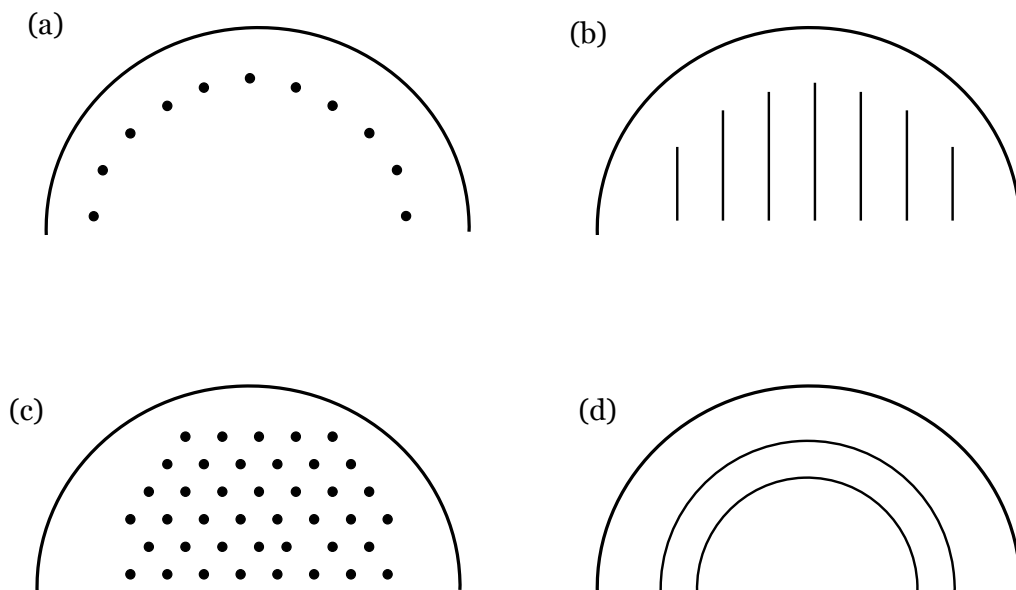


FIG. A.4 – allure schématique des clichés RHEED: (a) surface lisse dans le cas idéal ($\Delta E = 0$, seul le dernier plan diffracte). (b) surface lisse, conditions expérimentales réelles (croissance 2D). (c) surface rugueuse (croissance 3D) (d) surface polycristalline

sensibilité chimique, ce qui peut poser problème pour les systèmes comme les oxydes de fer où plusieurs phases cristallisent dans le même réseau.

A.2.2 LEED

Bien qu'elle ait été peu utilisée au cours de cette thèse, nous décrivons ici brièvement la diffraction d'électrons lents (acronyme anglais LEED). Les électrons de basse énergie (typiquement de 50 à 200 eV, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 0.05 et 0.2 nm) sont envoyés sur l'échantillon sous incidence normale. Les électrons diffractés sont ensuite filtrés par des grilles excluant les électrons ayant subi des collisions inélastiques, puis détectés sur un écran fluorescent. La sensibilité de surface est obtenue du fait du très faible libre parcours moyen des électrons à cette énergie (de 0.5 à 1 nm) et la technique est donc largement utilisée pour étudier les reconstructions de surface. Il est cependant à noter que bien que le principe du LEED soit fort ancien⁴, aucune théorie satisfaisante n'a pu émerger que dans les

4. c'est celui de l'expérience de Davisson et Germer montrant le caractère ondulatoire de l'électron

années 1970 [299] du fait de l'importance des diffusions multiples; ainsi une interprétation allant au delà des aspects qualitatifs ne peut se faire que dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. La longueur de cohérence du faisceau est de 100 nm, bien supérieure à celle du RHEED, mais la technique est aussi beaucoup plus sensible aux effets de charge, et il est donc très difficile d'obtenir des clichés LEED pour des matériaux isolants, quelle que soit leur qualité cristalline.

A.3 Spectroscopies

A.3.1 Photoémission

Les spectroscopies de photoélectrons (acronymes anglais UPS et XPS, selon la longueur d'onde de la lumière excitatrice utilisée) sont des applications directes de l'effet photoélectrique (émission d'électrons par un solide éclairé) découvert par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein [300] dans un article qu'il qualifiait lui-même de révolutionnaire⁵. En plus d'y postuler l'existence du quantum de lumière que nous nommons photon, Einstein donnait dans cet article la relation qui est à la base des techniques de photoémission:

$$E_c = h\nu - P \quad (\text{A.2})$$

où E_c est l'énergie cinétique du photoélectron, ν la fréquence de la lumière excitatrice et P le travail nécessaire pour exciter l'électron. Einstein est d'autant plus l'inventeur des spectroscopies de photoélectrons qu'il postule que P dépend du corps considéré. Une mesure d'XPS ou d'UPS consiste à déterminer la *distribution* de P en mesurant la distribution des énergies cinétiques.

A.3.1.1 Principe

A.3.1.1.1 Modèle en trois étapes

Une approche un peu plus détaillée du phénomène de photoémission est donnée par le modèle dit *en trois étapes* illustré à la figure A.5. Le photoélectron est d'abord excité par le photon incident. Puisque le phénomène se produit dans un solide, le nombre d'électrons excités en absorbant une énergie

5. tout le monde n'était pas de cet avis! ainsi dans une lettre de 1913 destinée à *soutenir* la candidature d'Einstein à l'académie des sciences de Berlin, Planck, Nerst, Rubens et Warburg écrivaient : " Il est vrai qu'il [Einstein] a parfois manqué le but lors de ses spéculations, comme par exemple avec son hypothèse des quanta lumineux; mais on ne saurait lui en faire reproche, car il n'est pas possible d'introduire des idées réellement nouvelles, même dans les sciences les plus exactes, sans parfois prendre des risques."

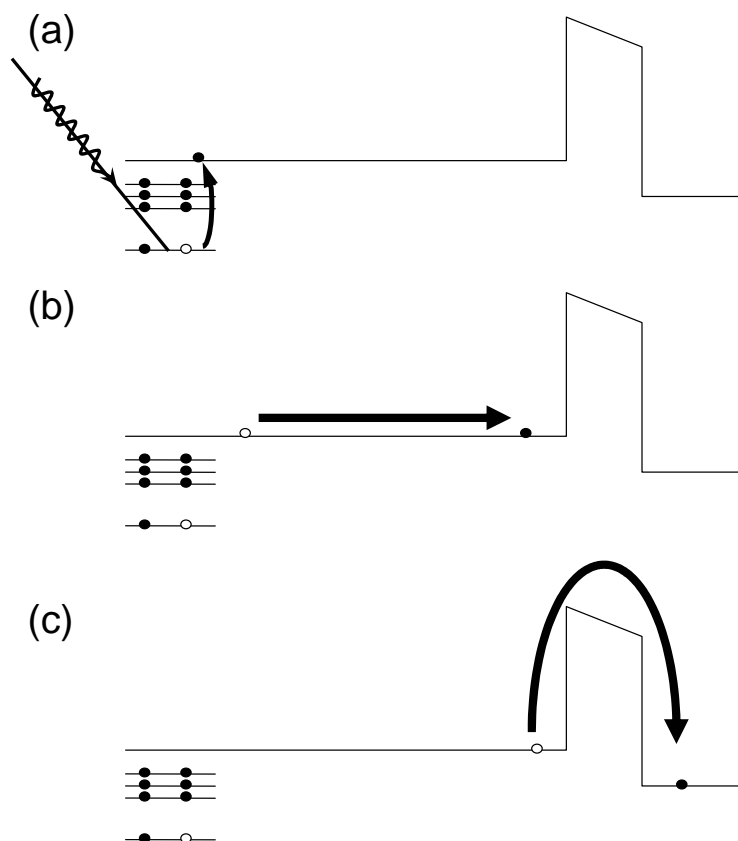


FIG. A.5 – Excitation d'un photoélectron, modèle en trois étapes. (a): photoïonisation. (b) déplacement du photoélectron vers la surface de l'échantillon. (c) passage de l'électron dans le vide

donnée E donne une image de la densité d'états du système. L'électron doit ensuite traverser le solide jusqu'à la surface. C'est cette seconde étape qui donne la sensibilité de surface à la technique, puisque la profondeur d'échappement des électrons est extrêmement faible [301]. Enfin, dans une dernière étape, l'électron passe du solide au vide, son énergie étant diminuée du travail de sortie W . Ce modèle est un peu simpliste, puisque les trois étapes ne peuvent pas en réalité être nettement séparées. Il montre néanmoins en quoi la photoémission est une mesure de la densité d'états d'un solide.

A.3.1.1.2 Traitement quantique L'article fondateur d'Einstein marquant la véritable naissance de la physique quantique⁶, il est naturel de traiter le problème de façon plus explicite qu'au paragraphe précédent. Le

6. Planck avait introduit son quantum d'énergie comme un artifice de calcul, sans lui donner de signification physique

renouveau que vit actuellement la photoémission est d'ailleurs en partie dû à la relative proximité des mesures qu'elle fournit avec les calculs et simulations des théoriciens. La probabilité w d'excitation d'un photoélectron est donnée par la règle d'or de Fermi:

$$w \propto |\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (\text{A.3})$$

où $|\psi_i\rangle$ et $|\psi_f\rangle$ désignent les fonctions d'ondes initiales et finales *des N électrons du solide considéré*. On peut écrire celles ci:

$$\psi_i = C\varphi_{i,k}\psi_{i,R}^k(N-1) \quad (\text{A.4})$$

$$\psi_f = C\varphi_{f,E_c}\psi_{f,R}^k(N-1) \quad (\text{A.5})$$

où les φ sont des fonctions d'ondes à *un électron* et $\psi_{i,R}^k$ ou $\psi_{f,R}^k(N-1)$ les fonctions d'ondes des $N-1$ électrons restants (indice R). L'opérateur C antisymétrise l'ensemble de façon appropriée. Dans ces conditions, l'élément de matrice apparaissant dans A.3 s'écrit:

$$\langle \psi_f | r | \psi_i \rangle = \langle \varphi_{f,E_c} | r | \varphi_{i,k} \rangle \langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad (\text{A.6})$$

Les deux termes peuvent être évalués séparément et il est tentant de supposer $|\psi_{f,R}^k(N-1)\rangle = |\psi_{i,R}^k(N-1)\rangle$ et donc $\langle \psi_{f,R}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle = 1$. Cette *approximation des orbitales gelées* est cependant un peu trop rudimentaire puisque les électrons restant dans le solide vont se réorganiser afin de minimiser l'énergie totale du système. On désigne alors par $\psi_{f,s}^k(N-1)$ les états excités du système de $N-1$ électrons, par $E_s(N-1)$ leurs énergies et on pose:

$$c_s = \langle \psi_{f,s}^k(N-1) | \psi_{i,R}^k(N-1) \rangle \quad (\text{A.7})$$

$|c_s|^2$ désigne alors la probabilité que le système de $N-1$ électrons soit dans l'état s après excitation d'un électron de fonction d'onde $\varphi_{i,k}$ depuis l'état fondamental du système à N électrons. L'intensité détectée lors d'une expérience de photoémission s'écrit alors:

$$I \propto \sum_{i,f,k} |\langle \varphi_{f,E_c} | r | \varphi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_c + E_s(N-1) - E_0(N) - \hbar\omega) \quad (\text{A.8})$$

Deux cas peuvent se présenter: pour les systèmes faiblement corrélés, où les électrons sont presque indépendants, on a clairement:

$$\begin{cases} |c_s|^2 \simeq 1, & \text{si } s = k; \\ |c_s|^2 \simeq 0, & \text{sinon.} \end{cases}$$

Le spectre mesuré consistera alors en pics attribuables à une transition donnée. Dans le cas des systèmes où les corrélations sont importantes (par exemple les oxydes), il y aura au contraire de nombreux c_s non nuls et le spectre, en plus des pics principaux, comportera des raies *satellites* attribuables à des effets multiélectroniques. L'équation A.8 utilise un formalisme d'origine atomique et moléculaire, c'est pourquoi on la réécrit, dans le cas des solides:

$$I \propto \sum_{i,f,\vec{k}} \left| \left\langle \varphi_{f,E_c} | r | \varphi_{i,\vec{k}} \right\rangle \right|^2 A(\vec{k},E) \quad (\text{A.9})$$

où $A(\vec{k},E)$ est la *fonction spectrale* pour le vecteur d'onde \vec{k} et l'énergie E , le vecteur d'onde étant celui de l'état de Bloch où se trouve initialement le photoélectron, et non celui du photon incident. Ici réside la principale différence avec le traitement qualitatif du paragraphe précédent: on voit que la photoémission peut donner accès à la *structure de bande*, et non simplement à la densité d'états du solide étudié. L'intensité précédente est en effet intégrée sur tout l'espace réciproque, mais rien n'empêche d'imaginer des mesures résolues en vecteur d'onde \vec{k} et de mesurer ainsi:

$$I(\vec{k},E) \propto \sum_{i,f} \left| \left\langle \varphi_{f,E_c} | r | \varphi_{i,\vec{k}} \right\rangle \right|^2 A(\vec{k},E) \quad (\text{A.10})$$

C'est précisément ce que fait la photoémission résolue en angle (acronyme anglais ARPES) qui a pu voir le jour grâce au développement des synchrotrons de troisième génération. Le lien avec les calculs et simulations théoriques s'avère relativement aisé puisque l'on a:

$$A(\vec{k},E) = \frac{1}{\pi} \text{Im}[G(\vec{k},E)] \quad (\text{A.11})$$

où $G(\vec{k},E)$ est la fonction de Green à une particule du système, qui, si $\Sigma(\vec{k},E)$ désigne la *self énergie* d'un électron dans le solide et E_k^0 l'énergie de l'électron dans l'état \vec{k} , peut s'écrire :

$$G(\vec{k},E) = \frac{1}{E - E_k^0 - \Sigma(\vec{k},E)} \quad (\text{A.12})$$

La self-énergie prenant en compte les interactions entre électrons du solide, les théoriciens aiment à dire que la photoémission mesure le spectre des

excitations des *quasiparticules* du système. il faut cependant garder à l'esprit deux aspects:

- nous n'avons jusqu'ici rien dit du terme $\sum_{i,f} \left| \langle \varphi_{f,E_c} | r | \varphi_{i,\vec{k}} \rangle \right|^2$ qui joue le rôle de préfacteur dans A.10. Celui-ci est en général traité en assimilant le photoélectron à un électron libre, ce qui conduit à une expression très simple pour $|\varphi_{f,E_c}\rangle$. L'approximation n'est toutefois pas toujours justifiée, en particulier si les photons incidents ont une énergie faible; un traitement rigoureux fait alors intervenir la bande vide où le photoélectron est envoyé, qui peut n'être pas du tout parabolique
- La solution naturelle pourrait être de travailler à plus haute énergie, dans les rayons X moyens par exemple. Mais il faut alors se souvenir que tout spectre de photoémission est la mesure d'un spectre théorique *convolué* par la résolution expérimentale. Celle ci, bien qu'excellente sur les synchrotrons récents (où l'on atteint $\Delta E/E = 10^{-4}$ peut n'être pas suffisante pour observer certaines excitations.

A.3.1.2 Instrumentation

Malgré son intérêt lié à ses rapports étroits avec les calculs théoriques, la photoémission ne s'est vraiment développée que dans les années 1970, pour la même raison que les diffractions RHEED et le LEED: la nécessité d'un environnement ultravide. La pression de travail requise est généralement de quelques 10^{-10} mbar, parfois en dessous de 10^{-11} mbar pour l'étude de surfaces très réactives. Mis à part le système de pompage nécessaire pour atteindre le vide requis, deux éléments définissent un dispositif de photoémission: la source de lumière et l'analyseur en énergie.

A.3.1.2.1 Sources de photons

Une grande gamme de longueur d'onde sont utilisées pour des expériences de photoémission, en fonction de l'objet à étudier, sans qu'il existe d'appareil couvrant tout le spectre, puisque les excitations considérées vont de quelques meV (certaines bande de valence) à plus de 1000 eV (certains niveaux de coeur). Il faut cependant distinguer deux grand types de dispositifs: sources dites "de laboratoire" et rayonnement synchrotron.

Les sources de laboratoire sont bien sûr les premières développées historiquement. Il faut encore distinguer deux catégories:

- dans le domaine UV (UPS) on parle de lampes, celles-ci utilisant les transitions électroniques de vapeur de gaz appropriés (hélium et mercure essentiellement). La faible largeur des raies spectrales utilisées permet d'obtenir une bonne résolution pour les spectres ainsi réalisés. Ces

lampes sont bien adaptées à l'étude de la bande de valence, mais l'immense majorité des niveaux de cœur sont inaccessibles aux dispositifs UPS puisque l'énergie des photons incidents (par exemple 21.2 eV pour la raie He I) est trop faible pour permettre les transitions correspondantes

- dans le domaine X, on utilise des sources cathodiques. Comme les lampes UV, celles-ci utilisent une raie spectrale donnée; seules les raies Al K_α (1486.6 eV) et Mg K_α (1253.6 eV) ont une largeur inférieure à 1 eV et sont donc utilisables pour réaliser des spectres de résolution convenable [301]. En plus des raies spectrales, le rayonnement produit par ces sources comporte également une partie continue due au phénomène de Brehmstrahlung, dont on peut cependant s'affranchir à l'aide d'un monochromateur (mais au prix d'une importante perte de signal). Ces sources, contrairement aux sources UV donnent accès à la plupart des niveaux de cœur mais elles sont le facteur limitant de la résolution d'un dispositif XPS de laboratoire, qui comme nous l'avons vu ne peut de fait pas descendre sous l'eV.

Le développement de sources de rayonnement synchrotron de troisième génération a donc constitué une rupture pour la photoémission, puisqu'elles ont permis de s'affranchir des raies d'émission fournies par la nature pour la production de photons UV ou X. Le rayonnement y est en effet généré à l'aide d'un anneau de stockage où des électrons ultra-relativistes sont mis en rotation, en utilisant la propriété que *toute charge accélérée émet un rayonnement électromagnétique*. Les faisceaux ainsi créés sont ensuite utilisés par des lignes de lumière. Un synchrotron de troisième génération comporte trois types d'éléments:

- des *aimants de courbure* destinés à obtenir une trajectoire fermée. Le rayonnement produit est polychromatique, et le physicien peut choisir la longueur d'onde qu'il souhaite utiliser à l'aide d'un monochromateur
- des *éléments d'insertion*, ensemble d'aimants produisant un champ magnétique oscillant perpendiculaire à la trajectoire des électrons. Le flux de photons produit est bien supérieur à celui des aimants de courbure et l'on distingue les onduleurs et wigglers: les premiers ont un flux encore plus important, en tirant profit de phénomènes d'interférence
- des dispositifs radiofréquence, accordés précisément pour redonner aux électrons l'énergie perdue par rayonnement dans les aimants de courbure et les éléments d'insertion.

Le rayonnement synchrotron a été découvert à l'aide des premiers grands collisionneurs de la physique des particules. Il s'agissait au départ d'un effet *indésirable*, et ce n'est que dans les années 1970 que son intérêt pour d'autres

parties de la physique a été assez manifeste pour justifier la construction de machines n'étant plus destinées à l'étude des particules élémentaires. Celles-ci ne comportaient alors que des aimants de courbure, et le passage à la *troisième génération* correspond à l'utilisation généralisée d'éléments d'insertion.

Les avantages de ce type de source sont nombreux. En premier lieu, le flux *total* est bien supérieur à celui d'une source de laboratoire, ce qui autorise l'utilisation de monochromateur très efficaces⁷. L'énergie des photons incidents est donc *réglable*, dans une certaine gamme qui dépend de la ligne, mais aussi du synchrotron⁸. L'expérimentateur peut ainsi choisir la longueur d'onde des photons de façon à exciter une certaine résonnance dans le matériau étudié. Il est par ailleurs possible de polariser la lumière, linéairement ou circulairement. Cette versatilité du rayonnement synchrotron a engendré un grand nombre de techniques nouvelles, dont nous verrons un exemple au paragraphe A.3.3.

Le principal défaut du rayonnement synchrotron provient directement de ses qualités: le temps de faisceau est extrêmement demandé! Les expériences ont de ce fait un caractère intermittent qui laisse peu de place à l'improvisation et interdit bien souvent toute expérience complémentaire

A.3.1.2.2 Analyse en énergie

Quel que soit le type de source utilisée, tout dispositif de photoémission comporte un système d'analyse en énergie⁹. Les analyseurs implémentés sur les spectromètres XPS et UPS sont tous électrostatiques, la plupart adoptant une géométrie hémisphérique. La figure A.6 montre une vue schématique d'un de ces analyseurs hémisphériques concentriques. Les hémisphères intérieur (rayon R_1) et extérieur (rayon R_2) sont portés respectivement aux potentiels V_1 et V_2 ; les trajectoires médianes entre les deux hémisphères, cercles de rayon R_0 , jouent un rôle particulier. Les électrons rentrant dans l'analyseur la suivent si et seulement si leur énergie cinétique vaut l'énergie E_0 définie par:

$$e(V_2 - V_1) = E_0 \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (\text{A.13})$$

Cette équation est parfois écrite sous la forme $E_c = ke\Delta V$, k désignant alors la *contante du spectromètre*. Le principe de l'analyseur est de filtrer les électrons suivant la trajectoire particulière évoquée à l'aide de deux fentes de

7. contrairement à une idée reçue, le rayonnement ainsi monochromaté engendre un flux souvent plus faible que les sources de laboratoire

8. chacun est en effet optimisé pour un certain intervalle de longueur d'onde (UV lointain, X mous, X durs) en dehors duquel le flux de photons diminue très sensiblement.

9. qui est plus exactement un analyseur d'énergie cinétique et donc de *vitesse*.

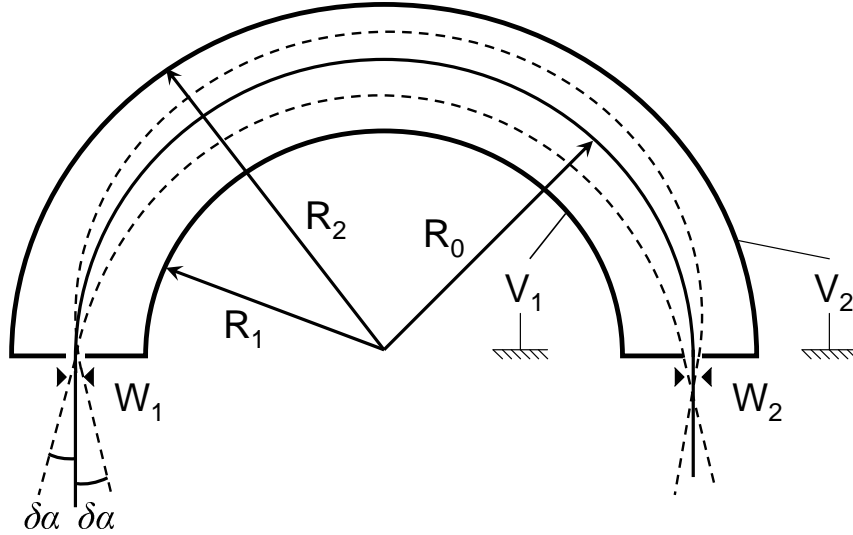


FIG. A.6 – Analyseur Hémisphérique pour appareil de photoémission

largeurs W_1 et W_2 (voir figure A.6). Un électron rentrant dans l'analyseur suivant un angle $\delta\alpha$ avec la normale à l'ouverture, et avec une énergie s'écartant de ΔE de l'énergie optimale E_0 verra sa position de sortie modifiée de ΔR suivant:

$$\Delta R = 2R_0 \left[\frac{\Delta E}{E_0} - (\delta\alpha)^2 \right] \quad (\text{A.14})$$

L'électron est transmis si $\Delta R < W_1 + W_2$, ce qui donne pour résolution, dans le cas fréquent où $W_1 = W_2 = W$:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{W}{R_0} + (\delta\alpha)^2 \quad (\text{A.15})$$

La façon la plus naturelle de procéder à l'analyse en énergie proprement dite est de faire varier la différence de potentiel $V_2 - V_1$, et donc l'énergie E_0 . Cependant cette méthode, si elle permet de conserver la même résolution *relative* $\Delta E/E_0$ entraîne, d'après A.13 et A.15 une variation de la résolution *absolute* ΔE , que l'on préfère éviter. On utilise pour celà la lentille collectrice représentée sur la figure A.7, en y ajoutant un retardateur. Celui-ci applique une tension de façon à ralentir ou accélérer les photoélectrons à une énergie fixe. Ainsi les tensions V_1 et V_2 aux bornes de l'analyseur sont fixes, et c'est le retardateur qui assure le balayage en énergie. Le dispositif est enfin complété par un appareil de comptage de type channeltron, situé à la sortie de

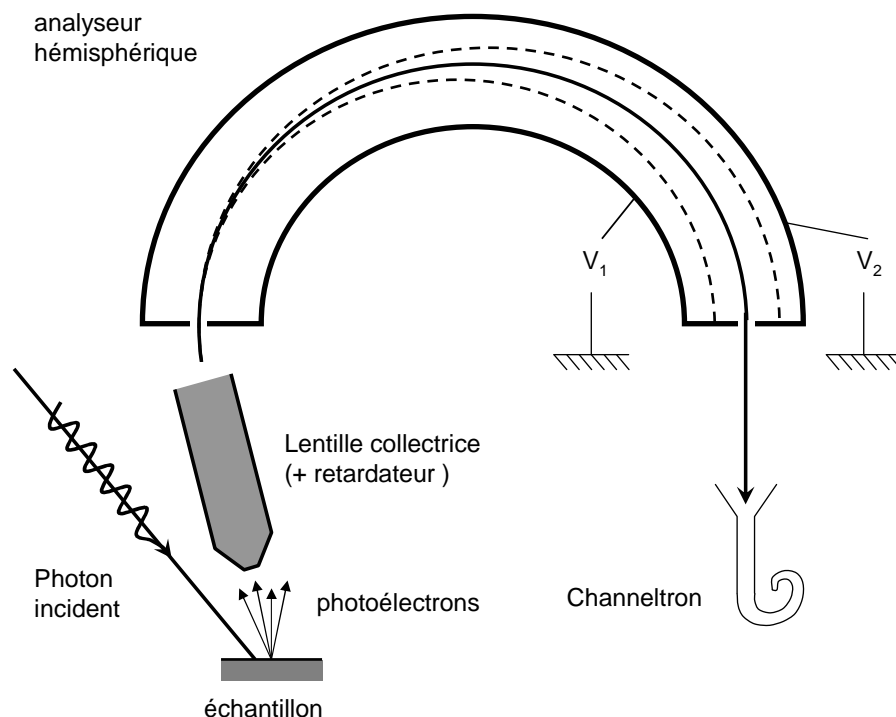


FIG. A.7 – Représentation schématique d'un dispositif XPS

l'analyseur. C'est tout l'ensemble lentille + analyseur + channeltron(s) qui doit être rendu mobile pour permettre la photoémission résolue en angle, le faisceau restant fixe.

A.3.1.3 Détection du spin

En plus de la résolution en énergie qui est à la base de la technique, de la résolution angulaire qui donne accès à la structure de bande et non plus seulement à la densité d'états, il est possible d'obtenir lors d'une mesure de photoémission la *résolution en spin*. Nous décrivons dans ce paragraphe le principe et l'implémentation du détecteur de Mott, aujourd'hui le plus utilisé pour déterminer le spin d'un électron.

A.3.1.3.1 Principes physiques

La voie la plus naturelle pour mesurer le spin d'un électron serait de recourir à un appareillage type Stern-Gerlach. Celui-ci se révèle malheureusement

inutilisable, l'action conjuguée des forces de Lorentz et du principe d'incertitude rendant les traces laissées par les électrons \uparrow et \downarrow pratiquement confondues sur l'écran d'observation [302]. Il n'y a donc pas de solution simple pour déterminer le spin d'un électron, et les différentes méthodes utilisent toutes le même phénomène physique: le couplage spin orbite (elles font donc toutes intervenir des atomes lourds). Ce dernier peut se comprendre dans un cadre semi-classique en considérant un électron s'approchant d'un noyau de charge $+Ze$. Si r désigne la distance électron-noyau, le champ électrique est donné par:

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r} \quad (\text{A.16})$$

qui, par transformation relativiste engendre une induction magnétique \vec{B} dans le référentiel de repos de l'électron donnée par:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c} \vec{v} \wedge \vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 cr^3} \vec{r} \wedge \vec{v} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 m_e cr^3} \vec{L} \quad (\text{A.17})$$

où \vec{L} désigne le moment cinétique *orbital* de l'électron. L'interaction entre le spin $\vec{\mu}_s$ de l'électron et cette induction \vec{B} est de la forme $-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$ ce qui donne naissance au terme de *couplage spin orbite* du hamiltonien¹⁰:

$$V_{\text{so}} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 cr^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{A.18})$$

Plusieurs façons de tirer partie de ce couplage existent (détecteurs LEED utilisant la surface W(110), détecteur à absorption de courant), mais nous nous concentrerons sur ce qui est communément appelé le détecteur de Mott (voir figure A.8). L'idée de départ¹¹ appartient en effet à Sir N.F. Mott et est connue sous le nom de diffusion Mott.

Dans ces conditions, la section efficace de diffusion d'un électron dépend de son spin, et l'on peut toujours poser:

$$\sigma(\theta) = I(\theta) [1 + S(\theta) \vec{s} \cdot \vec{n}] \quad (\text{A.19})$$

où \vec{s} et \vec{n} sont deux vecteurs unitaires, le premier définissant la direction de quantification du spin et le second la normale au plan de diffusion. $I(\theta)$ est

¹⁰. on rappelle que

$$\vec{\mu}_s = \frac{ge}{2m_e} \vec{S} \text{ avec } g \simeq 2$$

¹¹. il s'agissait au départ de *créer* un faisceau d'électrons polarisés, non de mesurer une polarisation...

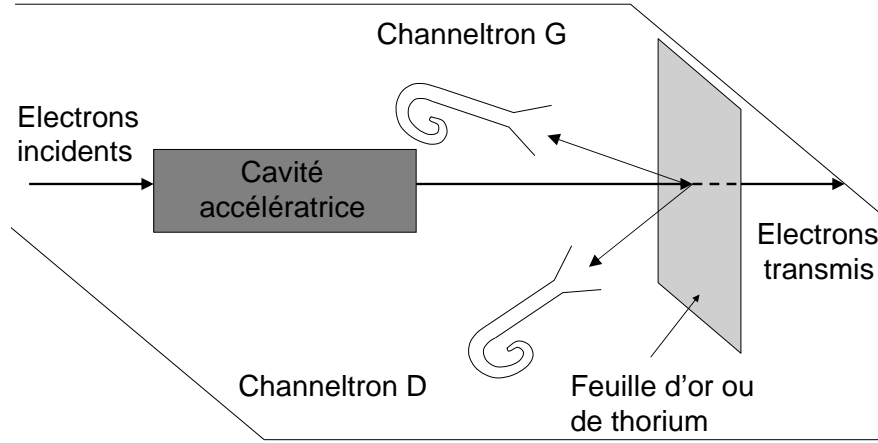


FIG. A.8 – Schéma de principe d'un détecteur de Mott. Celui-ci mesure l'asymétrie entre les deux séries de détecteurs, gauche et droite

l'intensité moyenne et $S(\theta)$ l'asymétrie de la diffusion. Cette dernière fonction est paire. La grandeur accessible expérimentalement est appelée *asymétrie* et s'écrit, si N_G (resp. N_D) désigne le nombre d'électrons comptés par le channeltron de gauche (resp de droite)

$$A(\theta) = \frac{N_G - N_D}{N_G + N_D} \quad (\text{A.20})$$

Cette grandeur *n'est pas* la polarisation en spin du faisceau incident, qui elle est donnée par:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (\text{A.21})$$

En tenant compte de la parité de $S(\theta)$, il vient cependant:

$$N_G = N_{\uparrow}[1 + S(\theta)] + N_{\downarrow}[1 - S(\theta)] \quad (\text{A.22})$$

$$N_D = N_{\uparrow}[1 - S(\theta)] + N_{\downarrow}[1 + S(\theta)] \quad (\text{A.23})$$

d'où finalement:

$$A(\theta) = PS(\theta) \quad (\text{A.24})$$

Cette dernière relation est fondamentale pour la mesure d'une polarisation en spin à l'aide d'un analyseur de Mott. S est appelée *fonction de Sherman*, d'après le nom du physicien qui a calculé numériquement ses valeurs pour certains matériaux dès les années 1950 [303].

A.3.1.3.2 Implémentation pratique

Si le principe physique reste celui décrit au paragraphe précédent, plusieurs façons de construire un détecteur de Mott sont possibles. Cet instrument est utilisé par de nombreux domaines de la physique, de l'astrophysique à la physique du solide, chacun ayant ses propres contraintes; ainsi, là où les aspects "techniques du vide" ne sont pas trop prégnants, un détecteur à vapeur de mercure pourra parfaitement convenir. Pour la photoémission qui nous intéresse, on préférera au contraire des détecteurs solides où l'atome lourd est sous forme de feuille, qui doivent de plus pouvoir supporter les nombreuses remises à l'air souvent liées au travail sur une ligne de synchrotron (ce qui exclut *a priori* les matériaux oxydables).

La figure A.8 montre les divers éléments constituant un détecteur de Mott. Le principe étant de fait celui de la diffusion Rutherford, il est clair que la quasi-totalité (plus de 99,9%) des électrons incidents sont transmis sans diffusion. Afin de maximiser la section efficace de diffusion, les électrons incidents sont accélérés (100 kV pour un détecteur conventionnel, autour de 20 kV pour un "mini-Mott") avant d'être envoyés sur la cible d'or ou de thorium. Les deux channeltrons sont généralement placés à $\pm 120^\circ$ de la direction du faisceau incident afin de maximiser la fonction de Sherman du système. Cette dernière a été calculée numériquement pour un grand nombre de matériaux, mais ce calcul est extrêmement complexe du fait des diffusions multiples, et n'est considéré comme valable qu'aux très petites épaisseurs. La procédure habituellement utilisée consiste plutôt à mesurer la polarisation d'un faisceau provenant d'un échantillon de référence (habituellement CuO) et d'en déduire une fonction de Sherman *effective* S_{eff} . Les valeurs de S_{eff} sont généralement comprises entre 0.04 et 0.2, ce qui combiné au fait que seul 0.1 % des électrons sont diffusés rend le détecteur de Mott extrêmement inefficace. Dans une expérience de photoémission résolue en spin, l'entrée du détecteur (souvent un mini-Mott pour des raisons d'encombrement) est situé à la sortie de l'analyseur en énergie. Précisons qu'un détecteur de Mott ne peut détecter qu'une composante *transverse* du spin, ce qui impose souvent d'insérer un aimant permanent servant à aligner le spin des photoélectrons dans la direction appropriée.

A.3.1.3.3 Asymétries expérimentales

Une ultime complication de la photoémission résolue en spin provient de la présence d'asymétries expérimentales. En effet, même s'il a pu être montré que les détecteurs type channeltron comptent les électrons de la même façon quel que soit leur spin [304], le faisceau d'électrons à analyser n'arrive jamais sous incidence *parfaitement* normale sur la feuille de métal lourd, et

les deux channeltrons droit et gauche n'ont *jamaïs* rigoureusement la même efficacité, ne serait-ce que par ce qu'ils s'usent différemment. Ainsi, même si le dispositif est soigneusement aligné et calibré, les mesures de photoémission résolues en spin se font toujours par paires, par exemple en inversant le sens de l'aimantation de l'échantillon. si N_G et N_D représentent les taux de comptage des deux détecteurs, η_G et η_D leurs efficacités, et A_f l'asymétrie artificiellement introduite par le mauvais alignement du faisceau incident, on obtient [305] à l'aide *d'une seule mesure*:

$$\frac{N_G}{N_D} = \frac{\eta_G}{\eta_D} \frac{1 + PS_{\text{eff}}}{1 - PS_{\text{eff}}} \frac{1 + A_f}{1 - A_f} \quad (\text{A.25})$$

La mesure symétrique, une fois l'aimantation de l'échantillon retournée, aboutit aux taux de comptage N'_G et N'_D qui vérifient

$$\frac{N'_G}{N'_D} = \frac{\eta_G}{\eta_D} \frac{1 - PS_{\text{eff}}}{1 + PS_{\text{eff}}} \frac{1 + A_f}{1 - A_f} \quad (\text{A.26})$$

A partir de A.25 et A.26, il vient donc, en éliminant A_f , η_G et η_D :

$$PS_{\text{eff}} = \frac{X - 1}{X + 1} \quad \text{avec} \quad X = \left(\frac{N_G N'_D}{N_D N'_G} \right)^{1/2} \quad (\text{A.27})$$

Les produits PS_{eff} mesurés en pratique étant de l'ordre de 0.1, on voit qu'un A_f de l'ordre de 0.001, correspondant à un très faible désalignement, suffit à introduire une erreur notable si l'on ne "dédouble" pas toute les mesures.

A.3.2 Spectroscopie d'électrons Auger

Bien que décrit précisément dès 1925 dans une note lue à l'académie des sciences par Jean Perrin [306] et écrite par Pierre Auger, l'effet qui porte le nom de ce dernier n'a donné naissance à une technique de caractérisation de surface qu'avec le développement des techniques du vide (les premiers prototypes de spectromètre Auger date de 1967-68). La physique de l'effet Auger est schématisée à la figure A.9. Une excitation extérieure (photon ou électron) arrache un électron d'un niveau de cœur, qui peut avoir une énergie de liaison de plusieurs centaines d'eV. L'atome se trouve alors dans un état instable, un électron d'un niveau plus élevé va combler le trou de cœur. Deux utilisations de l'énergie ainsi disponible sont alors possibles:

- désexcitation radiative: l'atome émet un photon, c'est la fluorescence
- désexcitation non radiative: l'atome émet un électron dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie disponible: c'est l'effet Auger

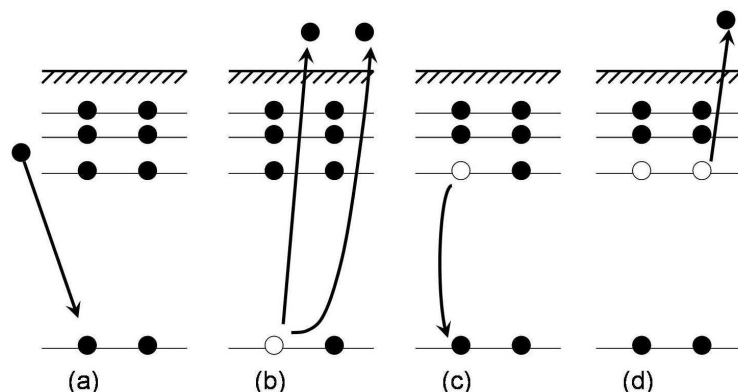


FIG. A.9 – Principe de l'effet Auger. (a) un électron extérieur de haute énergie (2-3 keV) arrive vers un atome. (b) L'électron "extérieur" est réfléchi et arrache un électron d'un niveau de cœur. (c) un électron d'un niveau supérieur relaxe vers le trou de cœur. (d) l'énergie ainsi libérée permet d'exciter un deuxième électron vers le niveau du vide

Le processus Auger intervient lors des expériences de photoémission (on parle de *raies Auger*) et doit parfois être pris en compte pour l'interprétation des spectres XPS. La spectroscopie Auger proprement dite utilise cependant un faisceau d'électrons (leur énergie cinétique est de l'ordre de quelques keV), et non de photons, pour exciter les atomes; les raies Auger sont désignées par la donnée des trois niveaux électroniques impliqués, en notation spectroscopique. Une difficulté expérimentale consiste à séparer les électrons Auger des secondaires et des rétrodiffusés. Un bon moyen d'y parvenir est de tracer non le spectre $N(E)$ mais sa dérivée dN/dE . L'opération de dérivation peut se faire à l'acquisition, à l'aide d'un amplificateur à lock-in, mais les développements de l'informatique ont fait que la plupart des spectromètres commercialisés depuis une quinzaine d'années effectue informatiquement la dérivation, une fois le spectre acquis. Les analyseurs en énergie sont du type électrostatique, et de principe très similaire à ceux utilisés pour la photoémission, même si leur géométrie (miroir cylindrique) est différente. La sensibilité est meilleure qu'en XPS, sous un double aspect:

- la profondeur sondée est plus faible, les énergies cinétiques des électrons Auger correspondant au minimum de la profondeur d'échappement des électrons.
- le seuil de détection est plus faible, on considère que 1 % de monocouche déposé sur une surface donnera un signal Auger mesurable, tandis que 5 % de monocouche seront invisibles en XPS.

Il est par contre extrêmement difficile de réaliser un traitement quantitatif des spectres Auger, puisque les calculs sont sensiblement plus longs que pour

la photoémission, et ont une portée moins générale.

A.3.3 Absorption X et XMCD

L'absorption X et sa dérivée l'XMCD constituent le dernier type de spectroscopie utilisé dans cette thèse. Celles-ci sont assez différentes des précédentes, puisque ce n'est pas l'énergie des électrons excités que l'on analyse, mais l'énergie du rayonnement incident que l'on fait varier. Cette technique requiert donc l'utilisation d'une source de rayonnement synchrotron de troisième génération, les onduleurs utilisés permettant en outre souvent de polariser la lumière incidente (circulairement ou linéairement). Le signal mesuré est le *courant échantillon*, constitué d'électrons excités par plusieurs processus :

- photoélectrons correspondant à tous les pics d'énergie de liaison inférieure à l'énergie incidente
- électrons Auger, là aussi provenant de tous les pics possibles
- électrons secondaires

La figure A.10 (a) montre l'allure schématique d'un spectre d'absorption X réalisé à un seuil d'excitation atomique. L'intensité mesurée est normalisée par rapport au flux de photons incidents, mesuré avant son arrivée sur l'échantillon à l'aide d'une grille d'or. Dans le cas d'atomes indépendants, le spectre consisterait simplement en une marche de hauteur déterminée, et ce sont les interactions dans le solide qui donnent sa forme caractéristique au pic d'absorption. Comme en photoémission et en spectroscopie Auger, les intensités ne sont pas des grandeurs absolues, mais il est cependant possible de normaliser le spectre à l'aide des facteurs d'absorption atomique et d'exprimer l'absorption en m^{-1} [281].

Si elle est jumelée à des simulations, la technique de l'absorption X peut fournir des informations sur la stœchiométrie d'un matériau et, selon le seuil étudié, sur l'environnement des ions [280]; les spectres ne concernent cependant que la surface de l'échantillon, même si la profondeur sondée est environ trois fois plus grande qu'en XPS. La technique porte différents noms selon la résolution en énergie utilisée et la région spectrale étudiée (XAS, EXAFS, XANES). Sur les lignes où une lumière polarisée est disponible, il est de plus possible d'étudier le magnétisme local du matériau en mesurant le signal dû au *dichroïsme*. En effet, les spectres d'absorption ne seront pas identiques pour les deux polarisations de la lumière (circulaire droite et gauche, ou bien linéaire horizontale et verticale), leur différence constituant le spectre dichroïque (figure A.10 (b)), circulaire ou linéaire selon les cas. Ces deux spectroscopies sont connues sous les sigles XMCD et XMLD, res-

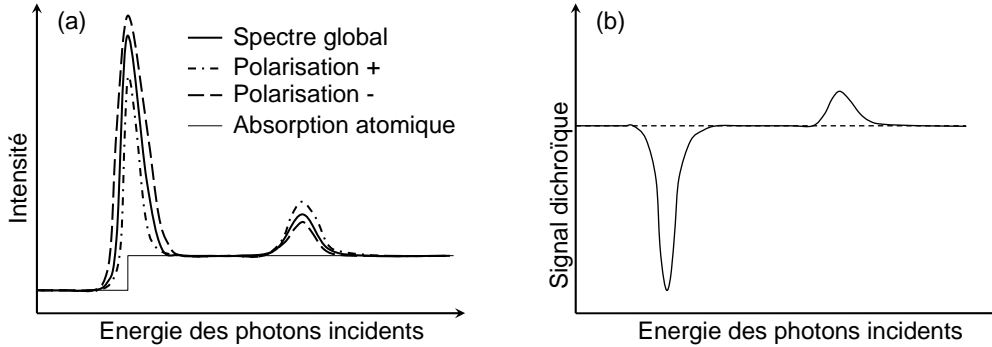


FIG. A.10 – (a) Spectre schématique obtenu en absorption X. Sont représentés en plus du spectre d'absorption proprement dit, le facteur d'absorption atomique et les spectres obtenus pour chaque polarisation de la lumière incidente. (b) Spectre dichroïque obtenu par soustraction des spectres pour les polarisations + et -.

pectivement. Il est enfin possible d'obtenir des images à partir des signaux dichroïques en remplaçant l'analyseur de l'XPS par un microscope électronique et en choisissant l'énergie des photons incidents correspondant à un pic du signal dichroïque [307]. On peut ainsi observer séparément les domaines magnétiques des différentes électrodes d'une vanne de spin [225] (en se plaçant successivement aux seuils d'absorption de chaque couche) ou les domaines antiferromagnétiques [259].

A.4 Microscopie électronique en transmission

Bien que cette technique ne soit pas disponible au laboratoire et que les expériences, nécessitant des compétences spécifiques, n'aient pas été réalisées par l'auteur de ces lignes mais par le biais de collaborations (C. Gatel et E. Snoeck au CEMES (Toulouse), Patrick Warin et Pascale Bayle-Guillemaud au SP2M (CEA Grenoble)), nous décrivons ici brièvement le principe de la microscopie électronique en transmission (acronyme anglais HRTEM)

A.4.1 Principe général

L'idée de réaliser un microscope utilisant la nature ondulatoire de l'électron a été formulée très peu de temps après l'établissement de la mécanique quantique, et le premier microscope électronique a fonctionné dès 1930. La technique s'est constamment développée depuis, avec une accélération récente : les quinze dernières années ont vu l'apparition de correcteurs d'aberrations permettant d'atteindre une résolution inférieure au dixième de na-

nomètre, la possibilité de contrôler certaines conditions physiques (température, pressions partielles...) pendant les observations, et le développement de l'holographie qui donne accès aux propriétés magnétiques et électriques des échantillons en plus des seules données structurales.

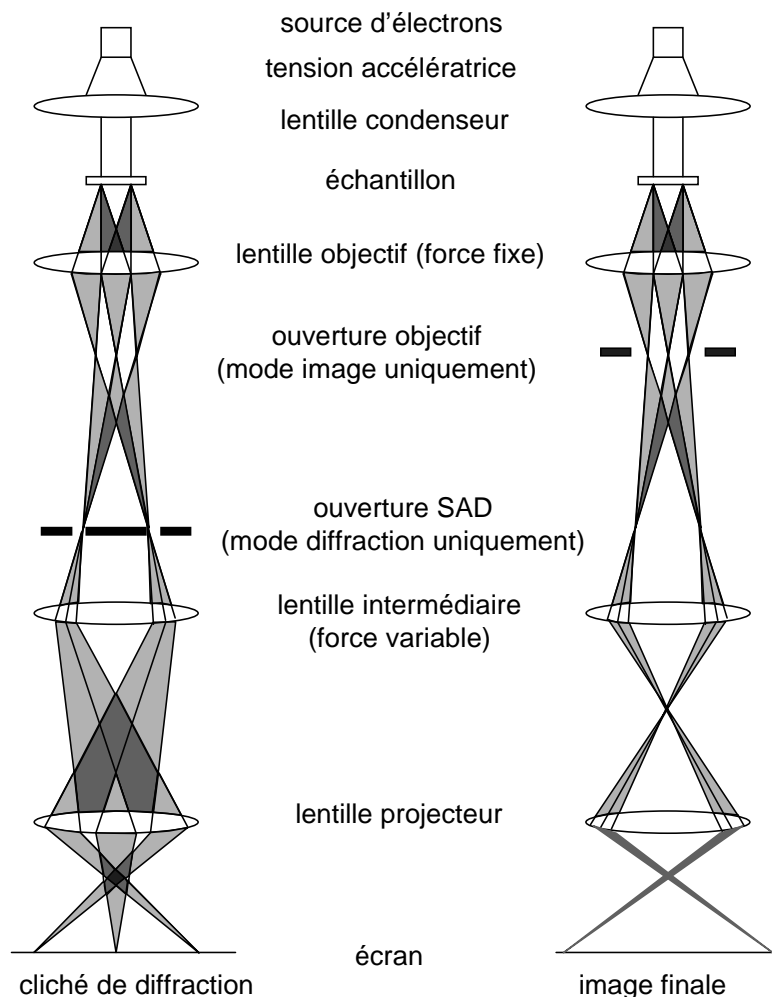


FIG. A.11 – Vues schématiques de la colonne d'un microscope électronique. (a): mode diffraction. (b): mode image.

Les atouts de la microscopie électronique résident dans les grandissements que l'on peut atteindre (compris entre 10^3 et 10^6), la combinaison de l'étude des réseaux direct et réciproque avec un seul et même dispositif, et sur certaines machines la possibilité de réaliser des mesures spectroscopiques, qui ajoute ainsi une sensibilité chimique à une technique au départ purement structurale. La figure A.11 décrit schématiquement une colonne TEM dans les deux modes de fonctionnement, image et diffraction. Les électrons sont

émis par un canon qui peut utiliser l'émission thermoïonique ou bien l'effet de champ, le second type de canon donnant une meilleure brillance. La longueur d'onde des électrons devant être très inférieure aux rayons des atomes étudiés, les électrons sont accélérés par une source de haute tension, comprise pour les microscopes modernes entre 200 et 400 kV¹². Viennent ensuite une série de lentilles, qui sont toutes basées sur le même principe, à savoir un électroaimant inséré dans des pièces polaires en alliages magnétiques, et dont la forme est adaptée à la focalisation à obtenir. Le passage du mode diffraction au mode image se fait en changeant les caractéristiques de la lentille intermédiaire et en plaçant un diaphragme dans le plan focal image de la lentille objectif et non plus dans le plan focal objet de la lentille intermédiaire. Les lentilles magnétiques utilisées en microscopie électronique possèdent, comme leurs analogues optiques, un certain nombre d'aberrations (sphérique, chromatique, astigmatisme...) et aussi certaines aberrations spécifiques dues à la nature chargée des particules utilisées ou à l'imperfection des lentilles. L'image ou le cliché de diffraction se forme sur un écran fluorescent et est ensuite capturée par une caméra CCD.

A.4.2 Préparation des échantillons

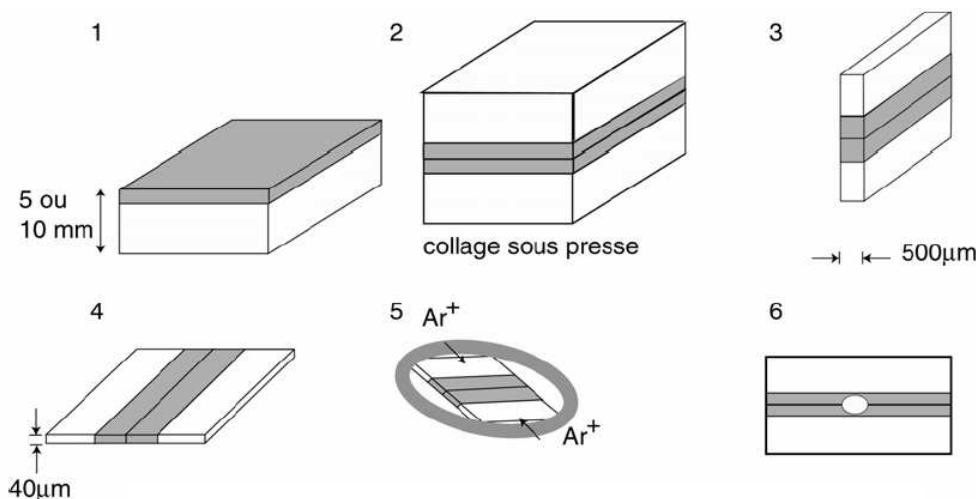


FIG. A.12 – Etapes de la préparation en lame mince d'un échantillon en vue d'étude de microscopie électronique, cas d'une coupe transverse.

12. par exemple, la longueur d'onde de de Broglie est de 1,97 pm pour une tension accélératrice de 300 kV

Des trois particules (neutron, photon, électron) utilisées pour réaliser des études de diffraction, l'électron est de loin celle qui interagit le plus avec la matière. Ceci peut être avantageux puisque la mesure des pertes d'énergie permet d'obtenir une information chimique, mais impose aussi le recours à la théorie de la diffraction dynamique pour interpréter les clichés. Cette forte interaction complique enfin la technique d'un strict point de vue expérimental: l'échantillon doit en effet être transparent au faisceau d'électrons, ce qui nécessite que son épaisseur soit de l'ordre de quelques centaines de nanomètres tout au plus. La figure A.12 représente les différentes étapes de cette préparation dans le cas d'une coupe transverse:

1. deux fines lamelles de l'échantillon sont découpées à l'aide d'une scie à fil diamanté
2. les lamelles sont collées face contre face
3. l'ensemble est débité en tranches d'environ $500\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur
4. L'échantillon est aminci mécaniquement jusqu'à $40\text{ }\mu\text{m}$ à l'aide de papier abrasif. La nature du substrat rentre ici en jeu : l'alumine utilisée pour cette thèse est un matériau extrêmement dur, qui impose l'usage de papier diamanté pour procéder à l'amincissement.
5. l'échantillon est monté sur la grille qui sera utilisée dans le microscope, puis aminci à l'aide d'un faisceau d'ions.
6. l'amincissement s'arrête lorsque l'échantillon est percé. La zone d'observation est située au bord du trou.

La préparation d'un échantillon pour une vue plane est légèrement différente, puisque de petits carrés d'échantillon sont découpés à la scie à fil, avant d'être aminci suivant la procédure des étapes 4 à 6 de la figure A.12.

A.5 Magnétométrie

A.5.1 VSM

La plupart des cycles d'hystérésis présentés dans cette thèse ont été réalisés à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (acronyme anglais VSM) acquis par le laboratoire en janvier 2003 (voir figure A.13). L'échantillon, préalablement monté sur une canne en pyrex, est mis en vibration à une fréquence fixe (75 Hz), ce qui, s'il est aimanté, crée un champ magnétique variable. Ce dernier induit une tension dans les bobines de détections de l'appareil, qui est convertie en unités de moment magnétique en supposant que l'échantillon est assimilable à un dipôle. Le champ magnétique est créé à l'aide de bobines en cuivre qui permettent d'appliquer un champ magnétique

allant jusqu'à 22 kOe dans la configuration autorisant le contrôle en température¹³. Le champ magnétique de consigne est établi rapidement du fait de l'utilisation de bobines classiques (et non supraconductrices), et le seuil de détection de l'appareil est de 10^{-9} A.m² pour un bruit de 2.10^{-9} A.m² dans les conditions de mesures usuelles. Cet appareil montre donc une sensibilité aussi bonne que de nombreux magnétomètres à SQUID, tout en travaillant considérablement plus vite.

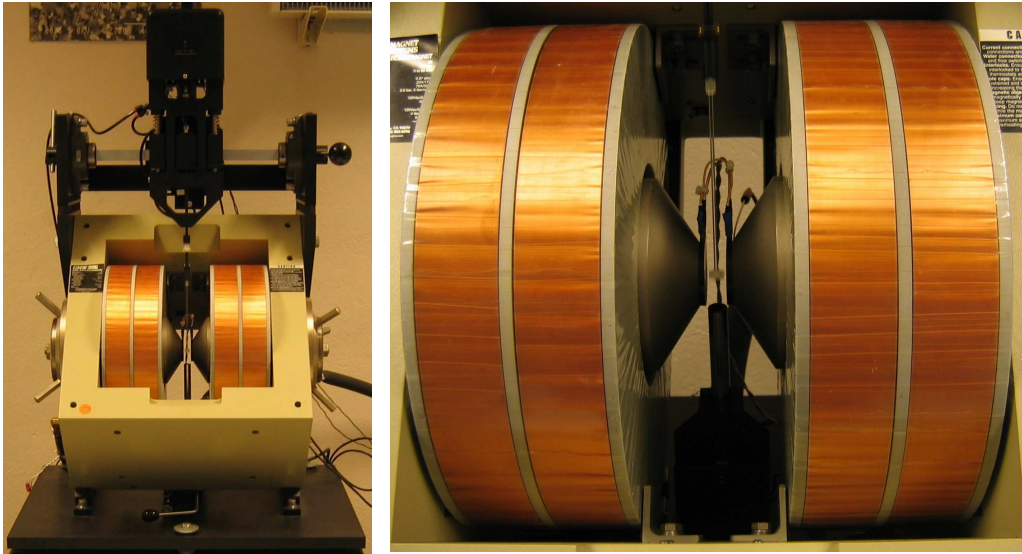


FIG. A.13 – Le VSM du laboratoire. A gauche, vue générale du dispositif, où l'on distingue la tête montée sur vérins pneumatiques. A droite, détail des bobines et du porte échantillon.

Le contrôle en température est assuré à l'aide d'un flux d'azote dont la température est régulée par un four à effet Joule. Le flux d'azote entrant peut être préalablement refroidi en plongeant une partie du circuit dans l'azote liquide; la température à l'entrée du four est ainsi légèrement supérieure à la température d'ébullition de l'azote, et le contrôle en température s'étend en pratique de 90 à 550 K¹⁴. Il faut toutefois noter que le contrôle en température

13. il est possible de réduire l'entrefer, et donc d'augmenter le champ magnétique applicable jusqu'à 28 kOe, si l'on se limite à des mesures à température ambiante; cette possibilité n'a pas été utilisée pendant cette thèse.

14. il est possible d'atteindre des températures allant jusqu'à 1000 K en utilisant comme

n'est pas extrêmement précis, et que la température peut osciller d'un degré autour de la température de consigne. Par ailleurs, le système n'est pas isolé de l'air ambiant. La présence de vapeur d'eau peut ainsi poser problème lors des expériences à basse température: la surface de l'échantillon se recouvre de glace, et des bouchons peuvent se former près de l'entrée de gaz. Le premier problème peut être en grande partie résolu en enveloppant l'échantillon dans un film de Teflon, qui n'empêche cependant pas une légère contamination potentiellement dommageable pour des échantillons réactifs à l'eau. Le second problème n'est vraiment gênant que pour des mesures en dessous de $T \simeq 150$ K, mais rend alors délicate toute série de mesures un peu longue (plusieurs heures).

A.5.2 SQUID

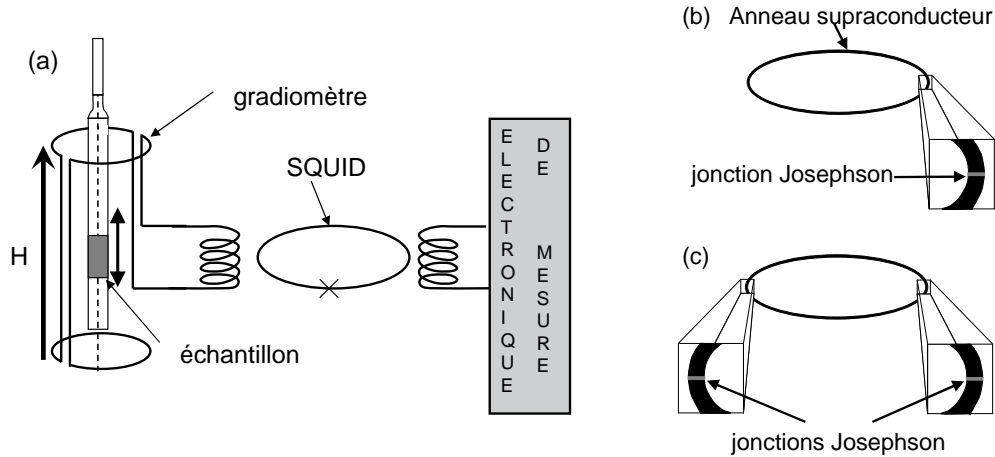


FIG. A.14 – Magnétomètre à SQUID. (a) principe général: l'échantillon est déplacé à travers le gradiomètre, ce qui induit un courant transformé en un flux que mesure le SQUID. (b) SQUID rf, à une seule jonction Josephson. (c) SQUID dc, à deux jonctions

Nous décrivons ici brièvement le principe du magnétomètre à SQUID, utilisé ponctuellement au cours de cette thèse. Le cœur du magnétomètre est un anneau supraconducteur interrompu par une (SQUID rf, figure A.14 (b)) ou deux (SQUID DC¹⁵, figure A.14 (c)) jonctions Josephson. Cet anneau se comporte comme un fluxmètre, connecté inductivement au système de mesure et à l'électronique de détection. Il faut donc convertir le signal

gaz de l'argon au lieu de l'azote.

15. c'est de ce type de machine que provient le nom Superconducting QUantum Interference Device, puisqu'un phénomène d'interférence quantique a lieu entre les deux "branches" du SQUID DC

à mesurer en un flux magnétique. Si l'on s'intéresse à l'aimantation, cette opération est réalisée en déplaçant verticalement l'échantillon à travers un système approprié. La plupart des SQUID utilisent un gradiomètre, qui permet de s'affranchir des champs constants (dont le champ terrestre!) et de ne mesurer que le signal dû à l'échantillon, considéré comme un dipôle. La détection par SQUID requiert en elle même un système de cryogénie à hélium liquide puisqu'il faut maintenir l'anneau de détection dans l'état supraconducteur; celui-ci est souvent également utilisé pour permettre l'application de forts champs magnétiques à l'aide de bobines supraconductrices. Outre cette possibilité de champ fort¹⁶, les avantages des SQUID sont une excellente sensibilité (10^{-9} A.m^2), un bas niveau de bruit (surtout sur les SQUID dc, qui sont cependant plus délicats à fabriquer), et un bon contrôle en température de l'échantillon grâce à l'utilisation d'un cryostat. Leurs inconvénients majeurs sont leur lenteur d'exécution liée à l'utilisation de bobines supraconductrices (une demi-journée pour réaliser un cycle d'hystérésis complet) et leur consommation d'hélium liquide. Le VSM du laboratoire étant presque aussi sensible qu'un SQUID, l'utilisation de ce dernier type d'appareil s'est limitée au cours de cette thèse aux expériences pour lesquelles il était nécessaire de travailler en dessous de 90 K, ou d'exercer un contrôle en température sur de très longues périodes.

A.6 Transport et magnétotransport

A.6.1 Mesures deux pointes et quatre pointes

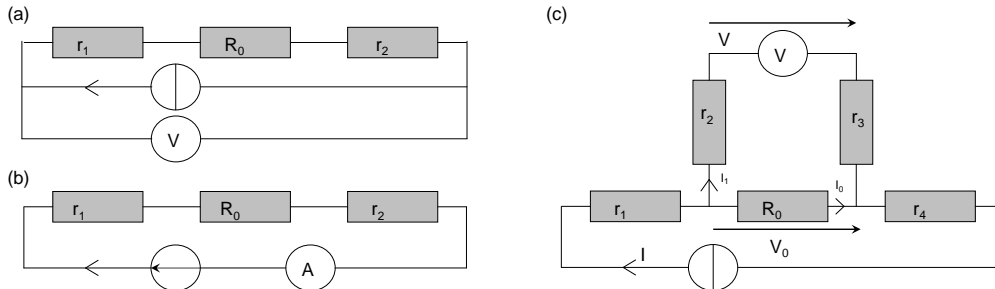


FIG. A.15 – (a) Mesure en mode deux pointes, commande en courant (b) (a) Mesure en mode deux pointes, commande en tension. (c) Mesure en mode quatre pointes. r_1, r_2 , et le cas échéant r_3 et r_4 sont les résistances de contacts.

¹⁶. qui n'a rien d'obligatoire, certains SQUID sont au contraire optimisés pour les champs ultra-faibles...

Plusieurs circuits sont utilisables pour mesurer une résistance, qui est la grandeur étudiée lors de la plupart des expériences de magnéto-transport. Les plus simples sont connus sous le nom de configuration *deux pointes*, commandée soit en courant, soit en tension (figures A.15 (a) et (b)). Leur inconvénient majeur est que l'on ne mesure pas la résistance R_0 du dipôle étudié, mais la somme $r_1 + R_0 + r_2$, r_1 et r_2 étant les résistances des contacts. La mesure est donc fiable tant que ces dernières sont très inférieures à R_0 , ce qui n'est pas toujours le cas.

On a pour cela recours à la *mesure en mode quatre pointes*, c'est à dire le montage décrit à la figure A.15 (c). On peut considérer en première approximation que la résistance interne du voltmètre est infinie. Dans ce cas, aucun courant ne circule dans la branche r_2 -voltmètre- r_3 ($I_1=0$) et on a donc $I_0 = I$ et $V_0 = V$. La résistance mesurée est alors la seule résistance du dispositif mesuré. Cette approximation n'est cependant plus vérifiée lorsque l'on mesure des résistances très élevées, puisque la résistance interne R_V d'un voltmètre est de l'ordre de 100 G Ω . En égalisant les tensions dans les branches r_2 -voltmètre- r_3 et R_0 , il vient:

$$R_0 I_0 = (r_2 + R_V + r_3) I_1 \quad \Rightarrow \quad I_1 = \frac{R_0}{r_2 + R_V + r_3} I_0 \quad (\text{A.28})$$

Par ailleurs, seule une partie de la chute de tension V_0 aux bornes du dipôle R_0 est mesurée par le voltmètre, selon:

$$V = \frac{R_V}{r_2 + R_V + r_3} V_0 \quad (\text{A.29})$$

La résistance *mesurée* R_{mes} peut donc différer de la résistance *réelle* R_0 , les deux étant reliées par

$$R_{\text{mes}} = \frac{V}{I} = \frac{R_V}{r_2 + R_V + r_3 + R_0} R_0 \quad (\text{A.30})$$

on retrouve donc le résultat qualitatif précédent: si R_V est très supérieure aux autres résistances du système, la mesure est fiable, mais si R_0 devient grande (par exemple à basse température pour un matériau semi-conducteur), R_{mes} s'écarte de R_0 . La méthode la plus adaptée pour mesurer des résistances élevées est donc le mode deux pointes commandé en tension. En effet, toutes les résistances (contact et électromètre) sont alors négligeables devant R_0 , et la difficulté consiste à mesurer des courants faibles.

A.6.2 PPMS

Même si j'ai pu bénéficier de temps de mesure sur les dispositifs de l'UMR CNRS/Thalès, la plupart des mesures de transport et magnéto-transport de

cette thèse a été réalisée à l'aide du PPMS (Physical Properties Measurement System, commercialisé par la société Quantum Design) acquis par le laboratoire en janvier 2004. Cette partie se concentre donc sur le PPMS, son fonctionnement "as received" et les améliorations qu'il a fallu lui apporter (qui constituent le travail d'instrumentation de cette thèse).

A.6.2.1 Système commercial

Le PPMS est un système de mesure de magnéto-transport *clé en main*. Le cryostat possède une double enveloppe: le réservoir d'hélium liquide de 68 L est entouré d'un écran rempli de 45 L d'azote liquide afin de réduire la consommation d'hélium. La température peut varier de 1.9¹⁷ à 400 K, le contrôle en température étant extrêmement précis et stable, un écart de moins de 0.01 K par rapport à la température de consigne pouvant être maintenu quasi-indéfiniment.

La bobine supraconductrice permet d'appliquer un champ de 70 kOe (tant négatif que positif) homogène sur un volume de plusieurs cm³. Utilisée en mode "permanent" (alimentation déconnectée) elle engendre un champ parfaitement constant, mais il faut chauffer localement la bobine pour faire varier le champ, qui peut mettre longtemps à se stabiliser. Contrairement au VSM, cet appareil n'est donc pas adapté aux mesures comprenant un grand nombre de pas en champ, à moins d'effectuer la mesure *au vol*, sans stabiliser le champ à la bonne valeur. La vitesse de la rampe en champ doit être comprise entre 12 et 200 Oe/sec.

Contrairement à la quasi-totalité des dispositifs de magnéto-transport, les échantillons ne sont pas disposés à l'extrémité d'une *canne de transport* le long de laquelle courent les fils de mesure. Il faut au contraire fixer l'échantillon à mesurer sur un porte-échantillon qui vient se connecter sur les broches situées au fond du cryostat. Ce système assure une meilleure isolation thermique avec l'extérieur (on ne plonge pas de longue tige de métal en contact thermique avec l'atmosphère - et donc la température - extérieure à l'une de ses extrémités) mais pas toujours un bon contact thermique entre l'échantillon à mesurer et le porte-échantillon, en particulier dès que l'échantillon n'est pas monté "à plat". Ceci rend plus difficile la thermalisation de l'échantillon.

Ce mode de montage peut de plus poser problème pour mesurer des échantillons fragiles électriquement tels que les jonctions tunnel magnétiques. Par ailleurs, le système n'est plus précis pour des résistances supérieures à 4 M Ω et ne peut pas mesurer de résistance au delà de 10 M Ω . De plus, les 12

¹⁷. il est possible de stabiliser la température en dessous de 4.2 K en pompant l'hélium dans la chambre de mesure.

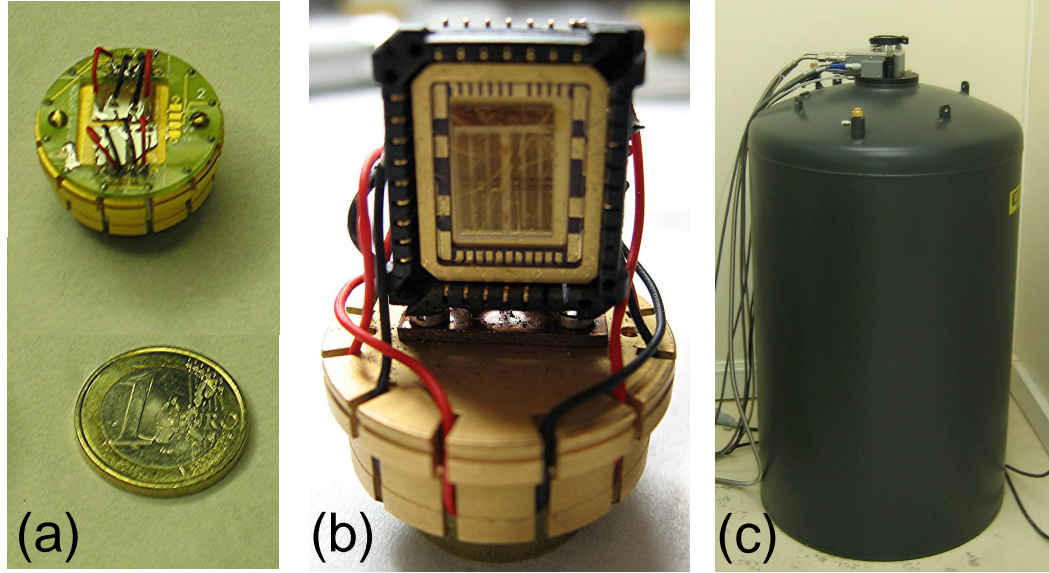


FIG. A.16 – Le PPMS du laboratoire. (a) Porte-échantillon fourni avec l'appareil, sur lequel deux échantillons sont montés pour une mesure en champ perpendiculaire. (b) Porte-échantillon fabriqué spécifiquement pour la mesure de jonctions tunnel magnétiques (un échantillon est monté et contacté) (c) Double cryostat.

contacts dont dispose l'expérimentateur sont rigidelement attribués si l'on utilise l'électronique de mesure fournie avec l'appareil. Il n'est alors possible de réaliser que des mesures quatre points commandées en courant (voir A.6.1), ceci sur trois échantillons simultanément.

A.6.2.2 Personnalisation du système

Les contraintes évoquées au paragraphe précédent ne sont pas toujours compatibles avec l'étude de films de Fe_3O_4 ou de jonctions tunnel $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$. En particulier la résistivité de Fe_3O_4 augmente fortement lorsque la température diminue, un comportement hyper-exponentiel étant même observé en dessous de 100 K (voir référence 23 et paragraphe 4.2.2.3 page 108). Mesurer des résistances de l'ordre de 10 voire 100 $\text{G}\Omega$ apparaît donc sinon nécessaire, du moins souhaitable. Ceci ne peut se faire de façon fiable qu'en mode deux points commandé en tension. Les jonctions tunnel peuvent elles aussi être très résistives sous certaines conditions, et il est de plus sou-

haitable de pouvoir effectuer des mesures deux pointes puisque les mesures quatre pointes peuvent augmenter artificiellement la TMR pour des raisons géométriques [94]. Le laboratoire a donc acquis une source de courant-tension Keithley 2400, un multimètre numérique Keithley 2000 et un électromètre Keithley 6514, spécifiquement conçu pour la mesure de courant faibles.

La personnalisation a consisté en deux parties parallèles, "hardware" et "software". La première a d'abord consisté en la fabrication d'une boîte permettant d'accéder aux douze contacts disponibles de façon souple. Il a également fallu adapter un porte échantillon pour pouvoir monter des jonctions tunnel (voir figure A.16 (b)). A l'issue du processus de lithogravure, celui-ci est en effet monté sur une céramique à 32 contacts afin de permettre le contactage de l'échantillon à la microsoudreuse. Enfin, un échantillon lithographié, comme tout composant électronique, peut être détruit par une décharge d'électricité statique frappant l'échantillon. Le système de montage propre au PPMS est peu adapté à ces échantillons puisque l'échantillon est laissé en potentiel flottant pendant l'installation dans le cryostat. Relier tous les contacts à la même masse pendant le montage semble cependant suffisant pour éviter de trop nombreux claquages de jonctions.

La partie "software" a consisté à réaliser un nouvel interfaçage du PPMS et de la nouvelle électronique de mesure sous LabviewTM. Les commandes "bas niveau" font appel à des commandes GPIB (norme IEEE 488.2), les programmes Labview les émulant étant disponibles sur internet tant pour le PPMS que pour les différents appareils Keithley. Mon travail a donc consisté à écrire les programmes réalisant les mesures élémentaires ($I(V)$, $R(T)$, $R(H)$) à partir de ces briques élémentaires, ainsi qu'un programme plus général enchainant les mesures. L'ensemble des programmes a été conçu en gardant en tête les contraintes propres aux systèmes étudiés (thermalisation difficile, brusques variations de résistance) tout en essayant de minimiser la consommation d'hélium. L'ensemble s'est montré satisfaisant dès les premiers tests, permettant de mesurer des courants inférieurs à 50 pA avec un niveau de bruit acceptable ($\Delta I/I \simeq 1\%$).

A.6.3 Préparation des échantillons: lithogravure

Alors que les mesures semi-quantitatives sur les couches simples de Fe_3O_4 sont possibles sur les échantillons *pleine plaque*, c'est à dire tels qu'ils sortent du bâti de croissance, la mesure de l'effet tunnel dépendant du spin requiert une préparation supplémentaire et délicate. C'est ce procédé de lithogravure que

nous décrivons brièvement ici¹⁸.

Nous avons utilisé le savoir faire et les installations de l'UMR CNRS/Thalès, en particulier le procédé mis au point par A. Ananne et amélioré par M. Bowen afin de lithographier des multicouches d'oxydes [7]. L'instabilité chimique de certains oxydes nécessite en effet de prendre des précautions supplémentaires lors des étapes de gravure, en particulier d'éviter tout échauffement trop important. Le bâti de gravure utilisé a donc été spécialement modifié pour intégrer un porte échantillon refroidi par eau (qui garantit que la température de l'échantillon reste inférieure à 100 °C) et un canon *neutralisé*: la gravure est réalisée à l'aide d'atomes d'argon neutre et non d'ions Ar^+ . A chaque étape de lithographie, le motif est défini en recouvrant l'échantillon d'une résine photosensible, en insolant le tout à travers un masque à l'aide d'une lampe UV ($\lambda = 340 \text{ nm}$), et en développant le motif à l'aide du réactif approprié. Le positionnement précis du motif à insoler par rapport aux structures déjà obtenues à l'issue des étapes précédentes est réalisé à l'aide de *croix d'alignement* définie à la première étape. Le procédé comporte quatre étapes de lithographie:

1. **définition des jonctions:** la quasi totalité de l'échantillon, mis à part les structures microniques qui deviendront les jonctions est insolé. La gravure qui suit doit être délicate, puisqu'il s'agit de graver l'électrode supérieure et sa couche de protection, la barrière, mais pas l'électrode inférieure. Un contrôle de la gravure à quelques nanomètres près est donc indispensable. Dans le cas où électrodes inférieures et supérieures sont réalisées à l'aide de matériaux différents, le dispositif SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires) branché sur le bâti, en analysant en temps réel l'espèce chimique gravée, facilite considérablement cette opération.
2. **définition des barreaux:** seuls les barreaux qui amèneront le courant jusqu'aux jonctions sont recouverts de résine à l'issue de l'insolation, et les parties non recouvertes sont gravées jusqu'au substrat. Une épaisse couche d'isolant (habituellement 200 nm de Si_3N_4) est ensuite déposée sur l'ensemble.
3. **ouverture de l'isolant:** l'ensemble de l'échantillon est recouvert de résine, sauf de petites surfaces surplombant les jonctions. L'isolant est gravé à ces endroits par gravure ionique sélective (RIE). Il y a court circuit si la zone ouverte s'écarte de la jonction définie à l'étape 1, et l'alignement doit donc être particulièrement précis (au μm près), ce qui en fait l'étape la plus délicate en terme de lithographie.

18. le lecteur intéressé pourra se référer aux thèses de Joachim Nassar [279] et Martin Bowen [287]

4. **circuiterie:** il reste encore à connecter les jonctions à des contacts de taille suffisante pour permettre de connecter l'échantillon au dispositif de mesure. L'échantillon est recouvert de résine excepté aux endroits où passera la circuiterie, puis une épaisse couche d'or est déposée sur l'échantillon *toujours enrésiné*. La résine a été durcie par immersion dans un bain de chlorobenzène préalablement à son insolation, surexposée et surdéveloppée de façon à former une *casquette* à l'endroit des zones découvertes. Ceci a pour but de faciliter l'opération de *lift-off*, qui consiste à enlever l'or inutile avec la résine sur laquelle il est déposé.

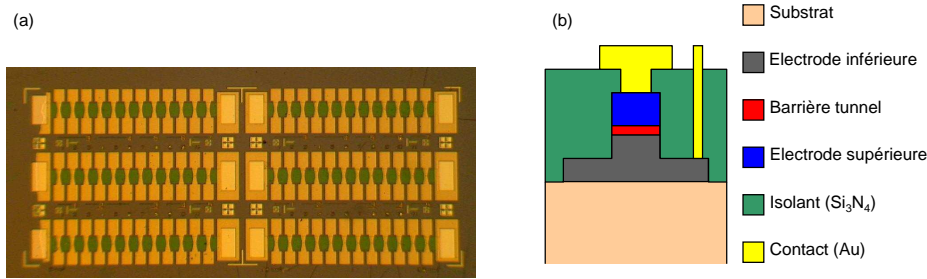


FIG. A.17 – (a) Image d'un échantillon lithographié réalisée par microscopie optique. Sur chaque barreau de 2.8 mm de long sont définies 12 jonctions tunnel, de tailles et de formes variables. (b) Représentation schématique d'une jonction tunnel à l'issue du processus de lithographie.

La figure A.17 montre l'échantillon une fois le processus de lithographie terminé. Les jonctions tunnel sont fabriquées par séries de 144, 12 jonctions étant définies sur chacun des 12 barreaux servant d'électrodes inférieures. La taille des jonctions varie de $2 \times 6 \mu\text{m}^2$ à $8\sqrt{2} \times 8\sqrt{2} \mu\text{m}^2$, et deux rapports d'aspect (carré, rectangulaire 3:1) sont disponibles. Les plus grandes jonctions ne sont pas toujours homogènes et ont plus de risque de comporter des *pinholes*, mais les plus petites requièrent un alignement au μm près et les petits motifs de résine nécessaires à leur fabrication ne sont pas toujours bien définis. Le grand nombre de jonctions, et la variété de formes et de taille renforce donc les chances d'obtenir une jonction au fonctionnement optimal. Une fois le procédé terminé, l'échantillon est coupé à l'aide d'une scie à fil afin de pouvoir être monté sur une céramique à 32 contacts, qui elle-même se monte sur les porte-échantillons des différents appareils de magnétotransport. Les jonctions à mesurer sont connectées à l'aide d'une microsoudure à certains contacts de la céramique. Les jonctions tunnel, comme tout composant électronique, sont très fragiles et en particulier sensibles à toute décharge de courant. Les contacts utilisés sur la céramique sont donc tous court-circuités jusqu'au montage de l'échantillon pour sa mesure.

Bibliographie

- [1] M. Jullière, *Phys. Lett.* **54A** 225 (1975)
- [2] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273 (1995)
- [3] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43** 1297 (1991)
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472 (1988)
- [5] C. M. Fang, G. A. de Wijs and R. A. de Groot, *J. Appl. Phys.* **91** 8340 (2002)
- [6] J. S. Parker, S. M. Watts, P. G. Ivanov and P. Xiong, *Phys. Rev. Lett.* **88** 196601 (2002)
- [7] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Le-maître and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82** 233 (2003)
- [8] M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, M. Besse, S. Fusil, M. Bowen, P. Seneor, J. Carrey, V. Cros, A. Vaurès, J.-P. Contour and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **83** 2629 (2003)
- [9] A. Yanase and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** 312 (1984)
- [10] R. A. de Groot and K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** 1377 (1986)
- [11] Z. Zhang and S. Satpathy, *Phys Rev. B* **44** 13 319 (1991)
- [12] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.-P. Contour, F. Montaigne and P. Seneor, *Science* **286** 507 (1999)
- [13] J.M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J.P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor and A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.* **82** 4288 (1999)
- [14] A. R. Muxworthy and E. McClelland, *Geophys. J. International* **140** 101 (2000)
- [15] W. H. Bragg, *Philos. Mag.* **30** 305 (1915)
- [16] T. F. W. Barth and E. Posnjak, *Z. Kristallogr.* **82** 325 (1932)
- [17] A. Muan, *Am. J. Sci.* **256** 171 (1958)

-
- [18] C. R. A. Catlow and B. E. F. Fender, *J. Phys C: Solid State Phys.* **8** 3267 (1975)
 - [19] D. V. Dimitrov, K. Unruh, G. C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou and A. Simopoulos, *Phys. Rev. B* **59** 14499 (1999)
 - [20] S. Gota, M. Gautier-Soyer and M. Sacchi, *Unpublished*
 - [21] P. A. Miles, W. B. Westphal and A. Von Hippel, *Rev. Mod. Phys.* **29** 279 (1957)
 - [22] S. Todo, K. Siratori and S. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2118 (1995)
 - [23] N. Lenge, H. Kronmüller and F. Walz, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** 1406 (1984)
 - [24] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Taylor and Francis (1990)
 - [25] A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi and S. Todo, *Phys. Rev. B* **51** 17976 (1995)
 - [26] J. H. Park, L. H. Tjeng, J. W. Allen, P. Metcalf and C. T. Chen, *Phys. Rev. B* **55** 12813 (1997)
 - [27] Y. Q. Cai, K. Nakatsuji, S. Ohno, T. Iimori, M. Yamada and F. Komori, *Surf. Rev. Lett* **9** 907 (2002)
 - [28] P. Weiss and R. Forrer, *Ann. Phys.* **12** 279 (1929)
 - [29] E. J. W. Verwey, *Nature* **144** 327 (1939)
 - [30] E. J. W. Verwey and P. W. Haayman, *Physica* **8** 979 (1941)
 - [31] E. J. W. Verwey, P. W. Haayman and F. C. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **15** 181 (1947)
 - [32] C. H. Li, *Phys. Rev.* **40** 1002 (1932)
 - [33] R. Aragón, D. J. Buttrey, J. P. Sheperd and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **31** 430 (1985)
 - [34] G. S. Parks and K. K. Kelley, *J. Phys. Chem.* **30** 47 (1926)
 - [35] M. Matsui, S. Todo and S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42** 1517 (1977)
 - [36] J. P. Sheperd, J. W. Koenitzer, R. Aragón, C. J. Sandberg and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **31** 1107 (1985)
 - [37] J. P. Sheperd, J. W. Koenitzer, R. Aragón, J. Spalek, and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **43** 8461 (1991)
 - [38] L. R. Bickford Jr, *Rev. Mod. Phys.* **25** 75 (1953)
 - [39] M. Iizumi, T. F. Koetzle, G. Shirane, S. Chikazumi, M. Matsui and S. Todo, *Acta Crystallogr. B* **38** 2121 (1982)
 - [40] J. P. Wright, J. P. Attfield and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. B* **66** 214422 (2002)
 - [41] J. B. Sokoloff, *Phys. Rev. B* **13** 2003 (1976)

- [42] J. M. Zuo, J. C. H. Spence and W. Petuskey, *Phys. Rev. B* **42** 8451 (1990)
- [43] M. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jpn* **70** 2333 (2001)
- [44] T. Yamada, K. Suzuki and S. Chikazumi, *Appl. Phys. Lett.* **13** 172 (1968)
- [45] E. J. Samuelsen, E. J. Bleeker, L. Dobrzynski and T. Riste, *J. Appl. Phys.* **39** 1114 (1968)
- [46] J. García, G. Subías, M. G. Proietti, H. Renevier, Y. Joly, J. L. Hodeau, J. Blasco, M. C. Sanchez and J. F. Bérrar, *Phys. Rev. Lett.* **85** 578 (2000)
- [47] J. García, G. Subías, M. G. Proietti, J. Blasco, H. Renevier, J. L. Hodeau and Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63** 054110 (2001)
- [48] J. García and G. Subías, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R145 (2004)
- [49] G. Subías, J. García, J. Blasco, M. G. Proietti, H. Renevier and M. C. Sanchez, *Phys. Rev. Lett.* **93** 156408 (2004)
- [50] J. P. Wright, J. P. Attfield and P. G. Radaelli, *Phys. Rev. Lett.* **87** 266401 (2001)
- [51] P. Novak, H. Stepankova, J. Englich, J. Kohout and V. A. M. Brabers, *Phys. Rev. B* **61** 1256 (2000)
- [52] C. Boekema, *Phil. Mag. B* **42** 409 (1980)
- [53] E. De Grave, R. M. Persoons, R. E. Vandenberghe and P. M. A. de Bakker, *Phys. Rev. B* **47** 5881 (1993)
- [54] R. Parker and C. J. Tinsely, *Phys. Stat. Sol. (a)* **33** 189 (1976)
- [55] F. Walz, *J. Phys: Condens. Matter* **14** R285 (2002)
- [56] D. Ihle and B. Lorenz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** L647 (1985)
- [57] D. Ihle and B. Lorenz, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19** 5239 (1986)
- [58] L. V. Gasparov, D. B. Tanner, D. B. Romero, H. Berger, G. Margaritondo and L. Forro, *Phys. Rev. B* **62** 7939 (2000)
- [59] S. Todo, K. Siratori and S. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2118 (1995)
- [60] Y. Yamada, N. Wakabayashi and R. M. Nicklow, *Phys. Rev. B* **21** 4642 (1980)
- [61] N. F. Mott, *Phil. Mag. B* **42** 327 (1980)
- [62] B. K. Chakraverty, *Phil. Mag. B* **42** 473 (1980)
- [63] V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada and K. Terakura, *Phys Rev. B* (1996)
- [64] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **53** 1146 (1996)
- [65] J. R. Cullen and E. R. Callen, *Phys. Rev. B* **7** 397 (1973)

-
- [66] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer and B. Roulet, *Elements de physique statistique*, Hermann (1993)
- [67] H. A. Kramers, *Physica* **1** 182 (1934)
- [68] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **79** 350 (1950)
- [69] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **115** 2 (1959)
- [70] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Wiley and Sons (1963)
- [71] J. Kanamori, *J. Phys. Chem Solids* **10** 87 (1959)
- [72] P. W. Anderson, *Magnetism*, volume 1, Academic Press (New York) (1963)
- [73] C. Zener, *Phys. Rev.* **82** 403 (1951)
- [74] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
- [75] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118** 141 (1960)
- [76] L. Néel, *Ann. Phys. (Paris)* **12 (3)** 137 (1948)
- [77] B. H. Torrie, *Solid State Commun.* **5** 715 (1967)
- [78] C. M. Srivastava, G. Srinivasan and N. G. Nanadikar, *Phys. Rev. B* **19** 499 (1979)
- [79] E. P. Wohlfarth (ed.), *Ferromagnetic materials*, volume 3, North-Holland (1982), chapitre 4
- [80] M. Uhl and B. Siberchicot, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 4227 (1995)
- [81] W. Kündig and R. S. Hargrove, *Solid State Commun.* **7** 223 (1969)
- [82] D. J. Huang, C. F. Chang, H.-T. Jeng, G. Y. Gao, H.-J. Lin, W. B. Wu, H. C. Ku, A. Fujimori, Y. Takahashi and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **93** 077204 (2004)
- [83] D. T. Margulies, F. T. Parker, F. E. Spada, R. S. Goldman, J. Li, R. Sinclair and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **53** 9175 (1996)
- [84] E. Guiot, *Epitaxie assistée par plasma d'oxygène atomique de couches minces d'oxydes de fer sur α -Al₂O₃*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (1998)
- [85] P. Seneor, *Jonctions tunnel à base d'oxydes magnétiques demi-métalliques*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (2000), disponible sur <http://www.trt.thalesgroup.com/ump-cnrs-thales/umr137.html>
- [86] W. Eerenstein, *Spin dependant transport across anti-phase boundaries in magnetite thin films*, PhD thesis, University of Gröningen (2003), disponible sur <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2003/w.eerenstein/>
- [87] C. Gatel, Thèse de doctorat, INSA Toulouse (2004), disponible sur <http://tel.ccsd.cnrs.fr/>

- [88] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **39** 105 (2000)
- [89] G. W. R. Leibbrandt, G. Hoogers and F. H. P. M. Habraken, *Phys. Rev. Lett.* **68** 1947 (1992)
- [90] A. T. Fromhold and E. L. Cook, *Phys. Rev. Lett.* **17** 1212 (1966)
- [91] Y. S. Dedkov, U. Rüdiger and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **65** 064417 (2002)
- [92] M. Fonin, Y. S. Dedkov, J. Mayer, U. Rüdiger and G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **68** 045414 (2003)
- [93] H.-J. Kim, J.-H. Park and E. Vescovo, *Phys. Rev. B* **61** 15288 (2000)
- [94] R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Mersevey, J. S. Moodera and W. J. M. de Jonge, *Appl. Phys. Lett.* **71** 2839 (1997)
- [95] R. L. Kurtz, J. Karunamuni and R. L. Stockbauer, *Phys. Rev. B* **60** R16342 (1999)
- [96] P. Shah, M. Sohma, K. Kawaguchi and I. Yamaguchi, *J. Magn. Magn. Mater.* **247** 1 (2002)
- [97] H. Takahashi, S. Soyea, J. Hayakawa, K. Ito, A. Kida, C. Yamamoto, H. Asano and M. Matsui, *J. Appl. Phys.* **93** 8029 (2003)
- [98] W. Weiss and M. Ritter, *Phys. Rev. B* **59** 5201 (1999)
- [99] W. Weiss and G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 2138 (1993)
- [100] W. Weiss, A. Baribieri, M. A. van Hove and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **71** 1848 (1993)
- [101] V. V. Rodatis, D. S. Su, C. Kuhrs, W. Ranke and R. Schögl, *Thin Solid Films* **396** 78 (2001)
- [102] F. C. Voogt, T. Fujii, P. J. M. Smulders, L. Niesen, M. A. James and T. Hibma, *Phys. Rev. B* **60** 11193 (1999)
- [103] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **68** 014428 (2003)
- [104] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchinson and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **79** 5162 (1997)
- [105] S. Kale, M. Bhagat, S. E. Lofland, T. Scabarozi, S. B. Ogale, A. Orozco, S. R. Shinde, T. Venkatesan, B. Hannoyer, B. Mercey and W. Prellier, *Phys. Rev. B* **64** 205413 (2001)
- [106] C. Sritiwarawong and G. A. Gehring, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 7987 (2001)
- [107] R. F. C. Farrow, P. M. Price, M. F. Toney, R. F. Marks, J. A. Hedstrom, R. Stephenson, M. J. Carey and A. J. Kellock, *J. Appl. Phys.* **93** 5626 (2003)

-
- [108] Y. Gao, Y. J. Kim, S. A. Chambers and G. Bai, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 332 (1997)
 - [109] K. Ghosh, S. B. Ogale, S. P. Pai, M. Robson, E. Li, I. Jin, Z.-W. Dong, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan and M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **73** 689 (1998)
 - [110] W. L. Zhou, K. Y. Wang, J. O'Connor and J. Tang, *J. Appl. Phys.* **89** 7398 (2001)
 - [111] R. Lyonnet, J.-L. Maurice, M. J. Hytch, D. Michel and J.-P. Contour, *Appl. Surf. Sci.* **162** 245 (2000)
 - [112] S. Soyea, J. Hayakawa, H. Takahashi, K. Ito, C. Yamamoto, A. Kida, H. Asano and M. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **80** 823 (2002)
 - [113] T. Furubayashi, *J. Appl. Phys.* **93** 8026 (2003)
 - [114] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **60** 14387 (1999)
 - [115] F. C. Voogt, T. T. M. Palstra, L. Niesen, O. C. Rogojuanu, M. A. James and T. Hibma, *Phys. Rev. B*
 - [116] W. Eerenstein, T. Hibma and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **70** 184404 (2004)
 - [117] J.-B. Moussy, S. Gota, A. Bataille, M.-J. Guittet, M. Gautier-Soyer, F. Delille, B. Dieny, F. Ott, T. D. Doan, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, C. Gatel and E. Snoeck, *Phys. Rev. B* **70** 174448 (2004)
 - [118] A. J. Ardell, N. Mardesich and C. N. J. Wagner, *Acta Metall.* **27** 1261 (1979)
 - [119] S. M. Allen and J. W. Cahn, *Acta Metall.* **27** 1085 (1979)
 - [120] A. G. Fitzgerald and R. Engin, *Thin Solid Films* **20** 317 (1974)
 - [121] A. G. Fitzgerald and T. G. May, *Thin Solid Films* **35** 201 (1976)
 - [122] O. van der Biest and G. Thomas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **24** 65 (1974)
 - [123] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, volume 3, Interscience (New York) (1964)
 - [124] J.-F. Bobo, D. Basso, E. Snoeck, C. Gatel, D. Hrabovsky, J. L. Gauffier, L. Ressler, R. Many, S. Visnovsky, J. Hamrle, J. Teilet and A. R. Fert, *Eur. Phys. J. B* **24** 43 (2001)
 - [125] M. Ziese and H. J. Blythe, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 13 (2000)
 - [126] S. Celotto, W. Eerenstein and T. Hibma, *Eur. Phys. J. B* **36** 271 (2003)
 - [127] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian and V. P. Dravid, *Appl. Phys. Lett.* **73** 3282 (1998)
 - [128] S. Torquato and S. Huyn, *J. Appl. Phys.* **89** 1725 (2001)
 - [129] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, S. S. Saxena and T. Hibma, *Phys. Rev. Lett.* **88** 247204 (2002)

- [130] V. V. Gridin, G. R. Hearne and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **53** 15518 (1996)
- [131] B. Dieny, D. Givord and J. M. B. Ndjaka, *J. Magn. Magn. Mater.* **93** 503 (1991)
- [132] sous la direction d'E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I: Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble (1999)
- [133] A. Ramos, *Transport et magnéto-transport dans les films nanométriques de magnétite*, Stage de DEA, université Paris VI (2005)
- [134] A. M. Bataille M.-J. Guittet M. Gautier-Soyer M. Viret C. Gatel P. Bayle-Guillemaud A. Ramos, J.-B. Moussy and E. Snoeck *soumis à Phys. Rev. B*
- [135] W. Eerenstein, L. Kalev, L. Nielsen, T. T. M. Palstra and T. Hibma, *J. Magn. Magn. Mater.* **258-259** 73 (2003)
- [136] J. Feder, *Fractals*, Plenum (1988)
- [137] A. L. Barabasi and H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press (1995)
- [138] M. Hillert, *Acta Metall.* **13** 227 (1965)
- [139] F. J. Humphreys, *Acta Mater.* **45** 4231 (1997)
- [140] J. W. Cahn, *Scripta Metall.* **14** 93 (1980)
- [141] K. Abe, Y. Miyamoto and S. Chikazumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41** 1894 (1976)
- [142] A. Kozłowski, P. Metcalf, Z. Kakol and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **53** 15113 (1996)
- [143] N. Guigue-Millot, N. Keller and P. Perriat, *Phys. Rev. B* **64** 012402 (2001)
- [144] G. K. Rozenberg, G. R. Hearne, M. P. Pasternak, P. A. Metcalf and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **53** 6482 (1996)
- [145] S. Todo, N. Takeshita, T. Kanehara, T. Mori and N. Môri, *J. Appl. Phys.* **89** 7347 (2001)
- [146] Y. Miyamoto and M. Shindo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 1423 (1993)
- [147] W. C. Hamilton, *Phys. Rev.* **110** 1050 (1958)
- [148] E. I. Terukov, W. Reichelt, D. Ihle and H. Oppermann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **95** 491 (1979)
- [149] E. J. Samuelsen and O. Steinvoll, *Phys. Stat. Sol. (b)* **61** 615 (1974)
- [150] Y. Fujii, G. Shirane and Y. Yamada, *Phys. Rev. B* **11** 2036 (1975)
- [151] M. Iizumi and G. Shirane, *Solid State Commun.* **17** 433 (1975)
- [152] S. M. Shapiro, M. Iizumi and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **14** 200 (1976)
- [153] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **102** 1008 (1956)

-
- [154] S. Iida, K. Mizushima, M. Mizoguchi, S. Umemura and J. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **49** 1455 (1978)
 - [155] R. S. Hargrove and W. Kündig, *Solid State Commun.* **8** 303 (1970)
 - [156] S. Grenier, A. Toader, J. E. Lorenzo, Y. Joly, B. Grenier, S. Ravy, L. P. Regnault, H. Renevier, J. Y. Henry, J. Jegoudez and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **65** 180101 (2002)
 - [157] Y. Joly, S. Grenier and J. E. Lorenzo, *Phys. Rev. B* **68** 104412 (2003)
 - [158] M. Coey, *Nature (London)* **430** 155 (2004)
 - [159] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **277** 237 (1964)
 - [160] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **281** 401 (1964)
 - [161] D. Ihle and B. Lorenz, *Phil. Mag. B* **42** 337 (1980)
 - [162] D. Ihle and B. Lorenz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **116** 539 (1983)
 - [163] D. Ihle, *Phys. Stat. Sol. (b)* **121** 217 (1984)
 - [164] D. Ihle, *Z. Phys. B* **58** 91 (1985)
 - [165] Y. Yamada, *Phil. Mag. B* **42** 377 (1980)
 - [166] R. Aragón and J. M. Honig, *Phys. Rev. B* **37** 209 (1988)
 - [167] J. H. V. J. Brabers, F. Walz and H. Kronmüller, *Physica B* **266** 321 (1999)
 - [168] J. H. V. J. Brabers, F. Walz and H. Kronmüller, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 3679 (1999)
 - [169] J. H. V. J. Brabers, F. Walz and H. Kronmüller, *J. Phys.: condens. Matter* **12** 5437 (2000)
 - [170] S. Strässler and C. Kittel, *Phys. Rev.* **139** A758 (1965)
 - [171] M. G. Chapline and S. X. Whang, *J. Appl. Phys.* **97** 123901 (2005)
 - [172] S. P. Sena, R. A. Lindley, H. J. Blythe, C. Sauer, M. Al-Kafarji and G. A. Gehring, *J. Magn. Magn. Mater.* **176** 111 (1997)
 - [173] W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma and S. Celotto, *Phys. Rev. B* **66** 201101 (2002)
 - [174] G. Q. Gong, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian and V. P. Dravid, *Phys. Rev. B* **56** 5096 (1997)
 - [175] A. Bollero, M. Ziese, R. Höhne, H. C. Semmelhack, U. Köhler, A. Setzer and P. Esquinazi, *J. Magn. Magn. Mater.* **285** 279 (2004)
 - [176] R. Sappey, *Etude de la dynamique de l'aimantation de nanoparticules magnétiques dans la limite des très basses températures*, Thèse de doctorat, Université Paris XI (1997)
 - [177] J. A. Mydosh, *Spin glasses, an experimental introduction*, Taylor et Francis (1993)

- [178] A. Saifi, *Contribution à l'étude des propriétés magnétiques des systèmes spinelles frustrées: phases type verre de spin*, Thèse de doctorat, Université Paris VI (1986)
- [179] V. Dupuis, *Dynamique lente des systèmes magnétiques désordonnés*, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2002)
- [180] V. Dupuis, E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hamman, A. Ito and H. Aruga Katori, *Phys. Rev. B* **64** 174204 (2001)
- [181] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hamman and E. Vincent, *Phys. Rev. B* **65** 024439 (2001)
- [182] V. Dupuis, E. Vincent, M. Alba and J. Hamman, *Eur. Phys. J. B* **29** 19 (2002)
- [183] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, A. Nolan and I. V. Shvets, *J. Magn. Magn. Mater.* **286** 463 (2005)
- [184] A. G. Zabrodskii and K. N. Zinov'eva, *Sov. Phys. JETP* **59** 425 (1984)
- [185] A. N. Ionov, M. N. Matveev, R. Rench and I. S. Scrimak, *JETP Letters* **42** 407 (1985)
- [186] K. P. Belov, *Phys. Usp.* **36** 380 (1993)
- [187] D. Parker, F. Ladieu, E. Vincent, G. Mériquet, E. Dubois, V. Dupuis and R. Perzynski, *J. Appl. Phys.* **97** 10A502 (2005)
- [188] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **36** 1604 (1930)
- [189] P. M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **26** 192 (1971)
- [190] W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **123** 85 (1961)
- [191] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34** 1793 (1963)
- [192] R. Stratton, *J. Phys. Chem. Solids* **23** 1177 (1962)
- [193] W. F. Brinkman, R. C. Dynes and J. M. Rowell, *J. Appl. Phys.* **41** 1915 (1970)
- [194] L. Berger and S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **165** 670 (1968)
- [195] J. C. Slonczewski, *Phys. Rev. B* **39** 6995 (1989)
- [196] S. Zhang and P. M. Levy, *Eur. Phys. J. B* **10** 599 (1999)
- [197] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang, W. H. Butler and X. Wang, *Phys. Rev. B* **59** 5470 (1999)
- [198] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Shulthess and J. M. MacLaren, *Phys. Rev. B* **63** 054416 (2001)
- [199] I. I. Oleinik, E. Yu and D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B* **62** 3952 (2000)
- [200] J. Mathon and A. Umerski, *Phys. Rev. B* **63** 220403 (2001)
- [201] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, A. Fert, C. Martinez Boubeta, J. L. Costa-Krämer, J. V. Anguita, A. Cebolleda, F. Briones, J. M. De Teresa, R. Morellon, R. Ibarra, F. Güell, F. Peiró and A. Cornet, *Appl. Phys. Lett.* **79** 1655 (2001)

-
- [202] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, *Appl. Phys. Lett.* **82** 4507 (2003)
- [203] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando, *Nat. Mater.* **3** 868 (2004)
- [204] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant and S.-H. Yang, *Nat. Mater.* **3** 857 (2004)
- [205] J. S. Moodera, E. F. Gallagher, K. Robinson and J. Nowak, *Appl. Phys. Lett.* **70** 3050 (1997)
- [206] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, *Phys. Rev. Lett.* **89** 107206 (2002)
- [207] Y. Xu, D. Ephron and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **52** 2843 (1995)
- [208] J. Zhang and R.M. White, *J. Appl. Phys.* **83** 6512 (1998)
- [209] L. I. Glazman and K. A. Matveev, *Sov. Phys. JETP* **67** 1276 (1988)
- [210] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **58** R2917 (1998)
- [211] F. Bardou, *Europhys. Lett.* **39** 3 (1997)
- [212] V. Da Costa, F. Bardou, C. Béal, Y. Henry, J.P. Bucher and K. Ounadjela, *J. Appl. Phys.* **83** 6703 (1998)
- [213] L. Néel, *Cr. Acad. Sci.* **255** 1676 (1962)
- [214] C. Tiusan, M. Hehn and K. Ounadjela, *Eur. Phys. J. B* **26** 431 (2002)
- [215] S. Demokritov, E. Tsymbal, P. Grünberg, W. Zinn and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **49** 720 (1994)
- [216] A. Anguelouch, B. D. Schrag, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, R. A. Wanner, W. J. Gallagher and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **76** 622 (2000)
- [217] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner and W. J. Gallagher, *Appl. Phys. Lett.* **77** 2373 (2000)
- [218] M. Hehn, O. Lenoble, D. Lacour, C. Féry, M. Piécuch, C. Tiusan and K. Ounadjela, *Phys. Rev. B* **61** 11643 (2000)
- [219] D. Lacour, *L'effet tunnel dépendant du spin comme sonde du micromagnétisme et du transport d'électrons chauds: application aux capteurs*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré (Nancy I) (2002), disponible sur <http://www.trt.thalesgroup.com/ump-cnrs-thales/umr137.html>
- [220] K.-S. Moon, R. E. Fontana and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **74** 3690 (1999)

- [221] Y. Lu, R. A. Altman, A. Marley, S. A. Rishton, P. L. Trouilloud, G. Xiao, W. J. Gallagher and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **70** 2610 (1997)
- [222] S. Gider, B.-U. Runge, A. C. Marley and S. S. P. Parkin, *Science* **281** 797 (1998)
- [223] M. R. MacCartney, R. E. Dunin-Borkowski, M. R. Scheinfein, D. J. Smith, S. Gider and S. S. P. Parkin, *Science* **286** 1337 (1999)
- [224] L. Thomas, M. G. Samant and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **84** 1816 (2000)
- [225] L. Thomas, J. Lüning, A. Scholl, F. Nolting, S. Anders, J. Stöhr and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **84** 3462 (2000)
- [226] I. Levin and D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 1995 (1998)
- [227] R.-S. Zhou and R. L. Snyder, *Acta Cryst.* **B47** 617 (1991)
- [228] K. Sohlberg, S. T. Pantelides and S. J. Pennycook, *J. Am. Chem. Soc.* **123** 26 (2001)
- [229] G. Gutiérrez, A. Taga and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **65** 012101 (2001)
- [230] T. Nabatame, T. Yasuda, M. Nishizawa, M. Ikeda, T. Horikawa and A. Toriumi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7205 (2003)
- [231] Y.-C. Jung, H. Miura, K. Ohtani and M. Ishida, *J. Crystal Growth* **196** 88 (1999)
- [232] R. Meservey, P. M. Tedrow and P. Fulde, *Phys. Rev. Lett.* **25** 1270 (1970)
- [233] T. Mitsuzuka, K. Matsuda, A. Kamijo and H. Tsuge, *J. Appl. Phys.* **85** 5807 (1999)
- [234] K.-S. Moon, Y. Chen and Y. Huai, *J. Appl. Phys.* **91** 7965 (2002)
- [235] J. S. Bae, K. H. Shin and H. M. Lee, *J. Appl. Phys.* **91** 7947 (2002)
- [236] N. Nishimura, T. Hirai, A. Koganei, T. Ikeda, K. Okano, Y. Sekiguchi and Y. Osada, *J. Appl. Phys.* **91** 5246 (2002)
- [237] G. Ceballos, Z. Song, J. I. Pascual, H.-P. Rust, H. Conrad, M. Bäumer and H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* **359** 41 (2002)
- [238] M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust and H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **91** 256101 (2003)
- [239] N. Nilius, M. Kulawik, H.-P. Rust and H.-J. Freund, *Phys. Rev. B* **69** 121401 (2004)
- [240] M. Ishida, I. Katakabe, T. Nakamura and N. Ohtake, *Appl. Phys. Lett.* **52** 1326 (1988)
- [241] M. Kumar, R. M. Mehra, A. Wakahara, M. Ishida and A. Yashida, *J. Appl. Phys.* **93** 3837 (2003)

-
- [242] Y. Wu, E. Garfunkel and T. E. Madey, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 2554 (1996)
- [243] P. J. Chen and D. W. Goodman, *Surf. Sci. Lett.* **312** L767 (1994)
- [244] Y. Peng, C. Park, J.-G. Zhu, R. M. White and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.* **95** 6798 (2004)
- [245] P. J. Chen, M. L. Colaianne and J. T. Yates Jr, *Phys. Rev. B* **41** 8025 (1990)
- [246] T. Kiyomura, Y. Maruo and M. Gomi, *J. Appl. Phys* **88** 4768 (2000)
- [247] W. Kim, K. Kawaguchi, N. Koshizaki, M. Sohma and T. Matsumoto, *J. Appl. Phys.* **93** 8032 (2003)
- [248] A. Lussier, Y. U. Idzerda, S. Stadler, S. B. Ogale, S. R. Shinde and V. Venkatesan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 1609 (2002)
- [249] G. Hu and Y. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* **89** 276601 (2002)
- [250] G. Hu, R. Chopdekar and Y. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **93** 7516 (2003)
- [251] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat, *J. Catal.* **226** 54 (2004)
- [252] G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley and J. D. Gale, *Phys. Rev. B* **71** 224115 (2005)
- [253] F. Houzé, R. Meyer, O. Schneegans and L. Boyer, *Appl. Phys. Lett.* **69** 1975 (1996)
- [254] V. Da Costa, C. Tiusan, T. Dimopoulos and K. Ounadjela, *Phys. Rev. Lett.* **85** 876 (2000)
- [255] V. Da Costa, Y. Henry, F. Bardou, M. Romeo and K. Ounadjela, *Eur. Phys. J. B* **13** 297 (2000)
- [256] C. A. Kleint, M. K. Krause, R. Höhne, T. Walter, H. C. Semmelhack, M. Lorenz and P. Esquinazi, *J. Appl. Phys.* **84** 5097 (1998)
- [257] P. J. van der Zaag, A. R. Ball, L. F. Feiner, R. M. Wolf and P. A. A. van der Heijden, *J. Appl. Phys.* **79** 5103 (1996)
- [258] P. J. Van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, R. M. Wolf, J. M. Gaines, R. W. Erwin and M. A. Verheijen, *Phys. Rev. Lett.* **84** 6102 (2000)
- [259] O. Bezencenet, *Etude de la croissance et des propriétés de films de cobalt déposés sur α -Fe₂O₃*, Stage de DEA, Université Paris VI (2005)
- [260] C. M. Schneider, J. Kirschner and D. Venus, *Vacuum ultraviolet radiation physics*, 421, World Scientific (1992)
- [261] P. D. Johnson, *Rep. Prog. Phys.* **60** 1217 (1997)
- [262] C. M. Schneider and J. Kirschner, *Critical reviews in solid state and mat. sci.* **20** 179 (1995)

- [263] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nagordny, T. Ambrose, S. F. Cheung, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowack, J. S. Moodera, A. Barry and J. M. D. Coey, *Science* **282** 85 (1998)
- [264] R. J. Soulen, M. S. Osofsky, B. Nagordny, T. Ambrose, P. Broussard, J. Byers, C. T. Tanaka, J. Nowack, J. S. Moodera, G. Laprade, A. Barry and J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **85** 4589 (1999)
- [265] S. K. Upadhyay, A. Palanisami, R. N. Louie and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **81** 3247 (1998)
- [266] A. F. Andreev, *Sov. Phys. JETP* **19** 1228 (1964)
- [267] I. I. Mazin, A. A. Golubov and B. Nagordny, *J. Appl. Phys.* **89** 7576 (2001)
- [268] Y. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, S. K. Clowes, W. R. Branford, M. Lake, I. Brown, A. D. Caplin and L. F. Cohen, *Phys. Rev. B* **71** 104523 (2005)
- [269] Y. Miyoshi, Y. Bugoslavski and L. F. Cohen, *Phys. Rev. B* **72** 012502 (2005)
- [270] R. Meservey and P. M. Tedrow, *Phys. Rep.* **238** 173 (1994)
- [271] J. M. MacLaren, X.-G. Zhang and W. H. Butler, *Phys. Rev. B* **56** 11827 (1997)
- [272] D. J. Huang, C. F. Chang, J. Chen, L. H. Tjeng, A. D. Rata, W. P. Wu, S. C. Chung, H. J. Lin, T. Hibma and C. T. Chen, *J. of Magn. and Magn. Mater.* **239** 261 (2002)
- [273] S. A. Morton, G. D. Waddill, S. Kim, I. K. Schuller, S. A. Chambers and J. G. Tobin, *Surf. Sci.* **513** L451 (2002)
- [274] N. B. Brookes, Communication privée
- [275] P. J. van der Zaag, P. J. H. Bloemen, J. M. Gaines, R. M. Wolf, P. A. A. van der Heijden, R. J. M. van de Veerdonk and W. J. M. de Jonge, *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 301 (2000)
- [276] P. Seneor, A. Fert, J.-L Maurice, F. Montaigne, F. Petroff and A. Vaurès, *Appl. Phys. Lett.* **74** 4017 (1999)
- [277] K.-I. Aoshima and S. X. Wang, *J. Appl. Phys.* **93** 7954 (2003)
- [278] H. Matsuda, M. Takeuchi, H. Adachi, M. Hiramoto, N. Matsukawa, A. Odagawa, K. Setsune and H. Sakakima, *Jpn. J. Appl. Phys. Letters* **41** 387 (2002)
- [279] J. Nassar, *Magnétorésistance tunnel de jonctions à base de métaux de transition et oxydes ferromagnétiques demi-métalliques*, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique (1999)
- [280] J.-P. Crocombette, M. Pollak, F. Jollet, N. Thromat and M. Gautier-Soyer, *Phys. Rev. B* **52** 3143 (1995)

-
- [281] S. Gota, M. Gautier-Soyer and M. Sacchi, *Phys. Rev. B* **62** 4187 (2000)
 - [282] F. Schedin, E. W. Hill, G. van der Laan and G. Thornton, *J. Appl. Phys.* **96** 1165 (2004)
 - [283] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique quantique*, volume I, Hermann (1973)
 - [284] C. T. Chen, Y. U. Izderda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **75** 152 (1995)
 - [285] M. Gautier-Soyer, *Des surfaces aux couches minces d'oxydes*, Habilitation à diriger des recherches, Université Paris XI (1999)
 - [286] R. Zimmermann, *Experimentelle Untersuchungen zu elektronischen Struktur von 3d Übergangsmetalloxiden, ihre Beschreibung in Rahmen des Clustermodells und Vergleich mit Bandstrukturechnungen*, Thèse de doctorat, Universität des Saarlandes (1996)
 - [287] M. Bowen, *Experimental insights into spin-polarized solid state tunneling*, Thèse de doctorat, Université Paris XI (2003)
 - [288] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour and A. Fert, *Phys. Rev. B* **69** 052403 (2004)
 - [289] V. Garcia, H. Jaffrès, M. Eddrief, M. Marangolo, V. H. Etgens and J.-M. George, *Phys. Rev. B* **72** 081303 (2005)
 - [290] D. J. Monsma and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.* **77** 720 (2000)
 - [291] K. S. Yoon, J. H. Koo, Y. H. Do, K. W. Kim, C. O. Kim and J. P. Hong, *J. Magn. Magn. Mater.* **285** 125 (2005)
 - [292] R. Gross, PROMOX2 Workshop, Fontevraud, France (2005)
 - [293] S. S. P. Parkin, Communication privée
 - [294] D. Stoeffler, *J. Magn. Magn. Mater.* **240** 114 (2002)
 - [295] O. Wunnicke, N. Papanikolaou, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. Drchal and J. Kudrnovsky, *Phys. Rev. B* **65** 064425 (2002)
 - [296] C. Tiusan, J. Faure-Vincent, C. Bellouard, M. Hehn, E. Jonguelet and A. Schuhl, *Phys. Rev. Lett.* **93** 106602 (2004)
 - [297] E. Y. Tsymbal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov and B. Doudin, *Phys. Rev. Lett.* **90** 186602 (2003)
 - [298] J. H. Neave, B. A. Joyce, P. J. Dobson and N. Norton, *Appl. Phys. A* **31** 1 (1983)
 - [299] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg and C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag (1986)
 - [300] A. Einstein, *Ann. der Physik* **17** 132 (1905), traduction française dans *Albert Einstein, Œuvres choisies* **1** 37, éditions du CNRS/Seuil (1989)
 - [301] D. Briggs and M. P. Seah (eds.), *Practical surface analysis*, volume 1, Wiley, 2nd edition (1990)

Bibliographie

- [302] J. Kessler, *Polarized electrons*, Springer-Verlag, 2nd edition (1985)
- [303] N. Sherman, *Phys. Rev.* **103** 1601 (1956)
- [304] R. E. Scholten, J. J. Mc Clelland, M. H. Kelley and R. J. Celotta, *Rev. Sci. Instr.* **59** 506 (1988)
- [305] T. J. Gay and F. B. Dunning, *Rev. Sci. Instr.* **63** 1635 (1992)
- [306] P. Auger, *C.R. Acad. Sci* **180** 65 (1925)
- [307] J. Stöhr, Y. Wu, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, G. R. Harp, S. Korranda, D. Dunham and B. P. Tonner, *Science* **259** 658 (1993)

Index

- α -Fe₂O₃ , **9**, 35, 39, 40, 42, 107, 146
- γ -Fe₂O₃ , **9**, 11
- absorption X, voir XAS
- aimantation rémanente, voir rémanence
- alumine
 - γ -Al₂O₃ , 2, 3, 137–141, 150–153, 155–158, 160, 161, 232
 - α -Al₂O₃ (saphir), 3, 33, 35, 37, 39, 41–43, 46, 48, 78, 106, 149, 155, 156, 160, 193, 197, 206
 - amorphe (AlO_x), 1, 140, 176, 194
- Andreev (réflexion d'), **167–169**, 173
- anisotropie, 29, 97, 114, 118, 133, 183
 - de forme, 97
 - magnétocristalline, 97
- APB, voir parois d'antiphase
- Auger (spectroscopie), 147, 148, 151, 152, **220–222**
- bande interdite, 9, 10, 15, 185, 186, 194
- barrière tunnel, 123, 124, 127, 132, 137, 153, 169, 170, 172, 173, 176, 187, 191, 193, 194
- bas spin, 13
- blocage (température de), 53, 96, 98, 113, 116, 118
- canting, 9, 27
- champ coercitif, voir coercivité
- champ cristallin, **13**, 18, 20
- cinétique, 10, 55, 144, 155
- coercivité, 29, 44, 64, 103, 104, 112, 114, 118, 135, 146, 156–158, 179
- contraintes épitaxiales, 43, 51, 94, 106
- corindon, 9, 137, 149
- corrélations électroniques, 16, 18, 83, 174, 185
- couplage électrons-phonons, 16, 17
- couplage spin orbite, 217
- Curie (température de), 2, 10, 20, 114, 190, 191
- désaccord paramétrique, 33, 34, 40–42, 106, 151, 156
- détecteur de Mott, 166, 181, **216**
- demi-métal, 1, 17–19, 173, 174, 176, 182
- diagramme de phase, 10
- dichroïsme, voir XMCD
- double échange, 26–28
- effet tunnel, 123, 128, 194, 233
 - direct, 129, 188, 189
 - inélastique, **130–131**
 - résonnant, **129–130**, 188, 193–195
- Fe₃O₄
 - anisotropie, 29, 44, 45, 85
 - couplages magnétiques, 19, 27

- monocristaux, 44, 47, 54, 62, 83
 - naturels, 7
 - phases non stœchiométriques, 10
 - structure cristalline, 8
- FeO, **10**, 11, 12, 33, 34, 39, 40, 42, 143
- fractale
 - analyse, 67, 71, 81, 82
 - dimension, **74**, 76
- gel (température de), 98, 113, 114, 117, 118
- Goodenough-Kanamori (règles de), **24**, 56
- hématite, voir α -Fe₂O₃
- haut spin, 13, 14, 90
- hystérésis, 41, 62, 64, 103, 146, 167, 226
 - cycle mineur, 133, 158, 160
 - thermique, 98
- interface
 - électrode/barrière, 2, 126, 130, 133
 - Fe₃O₄/γ-Al₂O₃, 2, 3, 137, 151, 155
- irréversibilités magnétiques, 96, 113, 118
- jonction tunnel
 - métal/isolant/supraconducteur, 128, **169–172**, 173
 - magnétique, 2, 3, 108, 109, 125, 131, 137, 139, 141, 145, 148, 155, 157, 172, 175
- Jullière (modèle de), 1, **125–126**, 127, 172, 176, 191
- La_xSr_{1-x}MnO₃, 2, 176, 191, 194
- lacune, 9, 11, 138, 150
- LEED, 32, 35, 40, 41, 46, 141, 149, **207**
- lithographie, 108, 133, 134, 156, 158, 161, 186, 187, 233, **233–235**
- longueur de cohérence, 206, 208
- Mössbauer (spectroscopie), 17, 28, 45, 52, 53, 178
- maghémite, voir γ-Fe₂O₃
- magnétométrie
 - SQUID, 41, 98, 101, **228–229**
 - VSM, 41, 43, 101, 102, 104, 107, 174, 179, 193, **226–228**
- magnétorésistance, 1, 55, 62, 66
 - géante, 1
 - intrinsèque, 54, 62, 63, 65, 66
 - tunnel, voir TMR
- MBE, 33, 35, 56, 99, 148, 160, **201–203**
- microscopie électronique en transmission, 67, 70, 74, 77, 150, 151, 156, 158, 194
 - champ sombre, **68**, 71, 74
- nucléation, 79, 80
- orbitales, 90
 - t_{2g} et e_g , 13, 18, 24
- ordre de charge, 15, 16, **88**, 85–90
- paléomagnétisme, 7
- parois d'antiphase, 2, 33, 34, 41, 44, **47–82**, 107, 110, 116, 191, 194, 195, 197, 199, 200
- peau d'orange (effet), **133–134**, 134, 158
- photoémission, 15, 109, 164, 166, 169, 173, 176–180, 185, 191, **208–220**
 - résolue en spin, 2, 165–167, 173, 174, 176, 179–182, 193–195, 219
- résolution, 215
- UPS, 208, 212–214

-
- XPS, 32, 40, 41, 46, 142–145, 147, 155, 160, **208**, 213, 214, 221–223
 - pinholes, 187, 235
 - polarisation en spin, 1, 33, 126, 128, 131, 158, 182, 183, 185, 186, 190, 193, 195, 218
 - effective, 123, 126, 127, 176, 193
 - polareons, 17, 91, 92, 194
 - bipolarons, 17, 92
 - small polarons, 17, 92
 - profondeur d'échappement, 178, 209, 221, 222
 - rémanence, 43–46, 64, 174, 179, 182
 - RHEED, 32, 35, 37–39, 41, 42, 46, 107, 148, 150, 155, 157, 160, 189, **205–207**
 - temps réel, 35, 43, 106
 - rugosité, 37, 131–134, 158
 - magnétique, 133
 - saturation
 - aimantation, 9, 27, 28, 44, 54, 174, 183, 185, 191
 - approche, 44, 45, **51**
 - Sherman (fonction de), 181, **218**
 - sites *A*, voir sites tétraédriques
 - sites *B*, voir sites octaédriques
 - sites octaédriques, 8, 9, 11, 90–92, 99, 138, 139
 - sites tétraédriques, 8, 12, 17, 27, 28, 48, 49, 53, 138
 - Slonczewski (modèle de), **126–127**, 129, 136
 - spinelle, **8–9**, 9, 11, 12, 25, 48, 56, 68, 89, 99, 138, 139, 141, 149–151, 155, 198
 - stœchiométrie, 46, 83, 86, 93, 107, 137, 138, 144–147, 155, 156, 161, 177, 178
 - structure de bande
 - calculs, 2
 - super-échange, 21–25, 27, 28, 52, 56, 57
 - superparamagnétisme, 52, 56, 83, **96–98**, 112, 113
 - synchrotron, **213**, 222
 - taille finie (effets de), 56, 83, 106
 - TEM, voir microscopie électronique en transmission
 - TMR, 1, 123, 124, 127–129, 131, 134, 139, 140, 158, 175, 176, 189–195, 233
 - transport, **229**
 - deux pointes, 189, 230
 - quatre pointes, 99, 189–191, 230
 - variable range hopping (VRH), 15, 108
 - verre de spin, 113, 116–118
 - Verwey (température de), 28, 29, 83, 85–89, 91, 93, 94, 96, 100–102, 104, 107–114, 117, 118, 145, 177, 187
 - Verwey (transition de), 15–16, 29, 54, **84–96**, 102, 104, 106–109, 111–113, 118, 146, 173, 187
 - vieillissement, **99**, 117–119
 - VSM, 98
 - wüstite, voir FeO
 - WKB (approximation), 124, 127
 - XAS, 177, 222, **222**
 - XMCD, 176–178, 185, 222, **222**